

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки – Нефтегазовое дело
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение нефтегазового дела

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Оптимизация рецептур буровых растворов с применением понизителей фильтрации на основе карбоксиметилловых эфиров крахмала и целлюлозы

УДК 622.24.063.2:547.458.61:66.095.253.095.64

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ73	Сухарев Максим Александрович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев К.М.	К.Х.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Романюк В.Б.	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения общетехнических дисциплин	Черемискина М.С.	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Ковалев А.В.	К.Т.Н.		

Томск – 2019 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
P1	Применять естественнонаучные, математические, гуманитарные, экономические, инженерные, технические и глубокие профессиональные знания в области современных нефтегазовых технологий для решения <i>прикладных междисциплинарных задач и инженерных проблем</i> , соответствующих профилю подготовки (в нефтегазовом секторе экономики).
P2	Планировать и проводить аналитические и экспериментальные <i>исследования</i> с использованием новейших достижений науки и техники, уметь критически оценивать результаты и делать выводы, полученные в <i>сложных и неопределённых условиях</i> ; использовать <i>принципы изобретательства, правовые основы в области интеллектуальной собственности</i> .
P3	Проявлять профессиональную <i>осведомленность о передовых знаниях и открытиях</i> в области нефтегазовых технологий с учетом <i>передового отечественного и зарубежного опыта</i> ; использовать <i>инновационный подход</i> при разработке новых идей и методов <i>проектирования</i> объектов нефтегазового комплекса для <i>решения инженерных задач развития</i> нефтегазовых технологий, <i>модернизации и усовершенствования</i> нефтегазового производства.
P4	<i>Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современные машины и механизмы</i> для реализации технологических процессов нефтегазовой области, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила <i>охраны здоровья и безопасности труда</i> , выполнять требования по <i>защите окружающей среды</i> .
P5	Быстро ориентироваться и выбирать <i>оптимальные решения в многофакторных ситуациях</i> , владеть методами и средствами <i>математического моделирования</i> технологических процессов и объектов.
P6	Эффективно использовать любой имеющийся арсенал технических средств для максимального приближения к поставленным производственным целям при <i>разработке и реализации проектов</i> , проводить <i>экономический анализ затрат, маркетинговые исследования, рассчитывать экономическую эффективность</i> .
P7	Эффективно работать <i>индивидуально</i> , в качестве <i>члена и руководителя команды</i> , умение формировать задания и <i>оперативные планы</i> всех видов деятельности, распределять обязанности членов команды, готовность нести <i>ответственность за результаты работы</i> .
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности; активно <i>владеть иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в интернациональной среде, разрабатывать документацию и защищать результаты инженерной деятельности.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки – Нефтегазовое дело
Отделение школы (НОЦ) – Отделение нефтегазового дела

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ73	Сухареву Максиму Александровичу

Тема работы:

Оптимизация рецептур буровых растворов с применением понизителей фильтрации на основе карбоксиметилловых эфиров крахмала и целлюлозы	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	<p>Объект исследования: Буровые растворы с понизителями фильтрации на основе целлюлозы и крахмала</p> <p>Предмет исследования: Исследование технологических свойств и термо- и биостойкости буровых растворов</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов,</i></p>	<p>1. Современное состояние практики получения и применения карбоксиметилированных полисахаридных реагентов в буровых растворах</p> <p>1.1 Применение полимерных реагентов в буровых технологических жидкостях</p> <p>1.2 Механизм фильтрации бурового раствора</p> <p>1.3 Обзор применяемых полисахаридов</p> <p>1.4 Методы модификации эфиров целлюлозы и крахмала для нужд нефтегазовой отрасли</p> <p>2. Методики, приборы и оборудование экспериментальных исследований</p>

подлежащих разработке; заключение по работе).	2.1 Методики приготовления модельных буровых растворов 2.2 Методика измерения реологических параметров модельных буровых растворов 2.3 Методика измерения условной вязкости модельных буровых растворов 2.4 Методика измерения реологических параметров модельных буровых растворов 2.5 Методика измерения фильтрационных параметров модельных буровых растворов 2.6 Методика измерения водородного показателя pH модельных буровых растворов 3. Исследование технологических свойств буровых растворов на основе карбоксиметилированных полисахаридных реагентов 3.1 Сравнительные исследования свойств промышленных реагентов 3.2 Исследование фильтрационных свойств модельных полимер-глинистых растворов 3.3 Исследование термо- и биостойкости промышленных реагентов 3.4 Сравнительное исследование образцов карбоксиметилкрахмала с высокой степенью замещения
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	Необходимость в графических материалах отсутствует
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент отделения нефтегазового дела, к.э.н., Романюк В.Б.
Социальная ответственность	Ассистент отделения общетехнических дисциплин Черемискина М.С.
Часть на иностранном языке	Старший преподаватель отделения иностранных языков Лысунец Т.Б.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Modern condition of carboxymethylated polysaccharide reagents production and their application in drilling fluids	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев К.М.	К.Х.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ73	Сухарев Максим Александрович		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ73	Сухареву Максиму Александровичу

Инженерная школа	Природных ресурсов	Отделение	Нефтегазового дела
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	21.04.01 «Нефтегазовое дело» профиль «Строительство глубоких нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	График выполнения работ, в соответствии с ВКР; трудоёмкость выполнения операций; результаты расчётов затрат на выполняемые работы; оценка эффективности нововведений и др. Раздел ВКР должен включать: методику расчёта показателей; исходные данные для расчёта и их источники; результаты расчётов и их анализ.
Нормы и нормативы расходования ресурсов	Нормы расхода материалов, тарифные ставки заработной платы рабочих, нормы амортизационных отчислений, нормы времени на выполнение операций в ходе выполнения операций согласно справочникам Единых норм времени (ЕНВ) и др.
Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Ставка налога на прибыль 20 %; Страховые взносы 30%; Налог на добавленную стоимость 20%

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Расчет капитальных и текущих затрат и финансового результата реализации проекта
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	График выполнения работ
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Оценка сравнительной технической и экономической эффективности внедрения новой техники или технологии

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

Линейный календарный график выполнения работ
--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	27.03.2019
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОНД	Романюк В.Б.	К.Э.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ73	Сухарев Максим Александрович		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ73	Сухареву Максиму Александровичу

Инженерная школа	Природных ресурсов	Отделение	Нефтегазового дела
Уровень образования	Магистратура	Направление/ специальность	21.04.01 «Нефтегазовое дело» профиль «Строительство глубоких нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

Характеристика объекта исследования и области его применения	Объект исследования: Понижители фильтрации Область применения: Системы буровых растворов
---	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	1.1. Специальные правовые нормы трудового законодательства для работы в лаборатории. 1.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочих зон исследователя.
2. Производственная безопасность - анализ выявленных вредных и опасных факторов; - обоснование мероприятий по снижению воздействия.	2.1. Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования. 2.2. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований. 2.3. Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.
3. Экологическая безопасность	3.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду. 3.2. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду. 3.3. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	4.1. Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований. 4.2. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований. 4.3. Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.03.2019
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Черемискина Мария Сергеевна	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ73	Сухарев Максим Александрович		

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки (специальность) – Нефтегазовое дело
 Уровень образования – магистратура
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение нефтегазового дела
 Период выполнения – осенний / весенний семестр 2018/2019 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	06.06.2019
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01 марта 2019	1. Проведение литературного обзора по теме	20
08 марта 2019	2. Утверждение методики проведения исследований и обработки данных	5
22 апреля 2019	3. Проведение сравнительного исследования модифицированных полимерных реагентов	15
06 мая 2019	4. Анализ полученных экспериментальных данных, промежуточная аттестация выполнения диссертации	5
23 мая 2019	5. Предварительная защита диссертации	5

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев Константин Мадестович	К.Х.Н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Ковалев Артем Владимирович	К.Т.Н.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 113 с., 24 рис., 21 табл., 48 источников, 1 прил.

Ключевые слова: буровой раствор, полимеры, понизители фильтрации, карбоксиметилкрахмал, полианионная целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, карбоксиметилирование.

Объектами исследования являются системы буровых полимер-глинистых растворов с понизителями фильтрации на основе карбоксиметилированных целлюлозы и крахмала.

Цель работы – оценка возможности замещения понизителей фильтрации на основе карбоксиметилированной целлюлозы / полианионной целлюлозы на карбоксиметилированный крахмал с высокой степенью замещения с сохранением или улучшением технических свойств бурового раствора.

В процессе исследования проводились лабораторные испытания модельных буровых растворов с понизителями фильтрации в составе, с измерением технологических параметров в условиях длительного воздействия микроорганизмов и высоких температур.

В результате исследования описаны технологические свойства синтезированных образцов карбоксиметилированных крахмалов с высокой степенью замещения.

Область применения: строительство нефтяных и газовых скважин.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза;

КМЦ НВ – карбоксиметилцеллюлоза низковязкая;

ПАЦ – полианионная целлюлоза;

ПАЦ НВ – полианионная целлюлоза низковязкая;

КМК – карбоксиметилкрахмал;

СЗ – степень замещения;

ЭР – эффективность реакции;

МХУК – монохлоруксусная кислота;

ПБМБ – марка бентопорошка, произведенного из бентонита;

ПВ / PV – пластическая вязкость;

ЭВ / AV – эффективная вязкость;

ДНС / YP – динамическое напряжение сдвига

КНБК – компоновка низа бурильной колонны

В тексте документа допускается приводить без расшифровки общепринятые сокращения, установленные в национальных стандартах и соответствующие правилам русской орфографии: с. - страница; т.е. - то есть; т.д. - так далее; т.п. - тому подобное; и др. - и другие; в т.ч. - в том числе; пр. - прочие; т.к. - так как; г. - год; гг. - годы; мин. - минимальный; макс. - максимальный; шт. - штуки; св. - свыше; см. - смотри; включ. - включительно и др.

Оглавление

Введение	12
1 Современное состояние практики получения и применения карбоксиметилированных полисахаридных реагентов в буровых растворах	13
1.1 Применение полисахаридных реагентов в буровых технологических жидкостях	13
1.2 Механизм фильтрации бурового раствора	17
1.3 Обзор применяемых полисахаридов	20
1.4 Методы модификации эфиров целлюлозы и крахмала для нужд нефтегазовой отрасли.....	24
1.5 Выводы и постановка цели и задач исследования	30
2 Методики, приборы и оборудование экспериментальных исследований	31
2.1 Методики приготовления модельных буровых растворов	31
2.1.1 Порядок приготовления полимер-глинистого раствора	32
2.1.2 Порядок приготовления минерализованного полимер-глинистого раствора.....	32
2.2 Методики измерения реологических параметров модельных буровых растворов	33
2.2.1 Определение реологических параметров с помощью вискозиметра OFITE 900	34
2.2.2 Определение реологических параметров с помощью вискозиметра OFITE 1100	36
2.3 Методики измерения фильтрационных параметров модельных буровых растворов	37
2.3.1 Определение показателя фильтрации с помощью фильтр-пресса OFITE низкого давления.....	38
2.3.2 Определение показателя фильтрации с помощью тестера проницаемости тампонирующего раствора (PPT).....	39
2.4 Методика измерения водородного показателя pH модельных буровых растворов	42
3. Исследование технологических свойств буровых растворов на основе карбоксиметилированных полисахаридных реагентов.....	44
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	66
4.1 Расчет продолжительности исследований	66
4.2 Расчет сметной стоимости исследования	70
4.2.1 Расчет материальных затрат на исследования	70
4.2.2 Расчет затрат на электроэнергию и коммунальные услуги.....	72
4.2.3 Расчет затрат на выплату заработной платы и страховые отчисления ...	73
4.2.4 Формирование бюджета затрат НИП	74

4.3 Определение эффективности исследовательского проекта	75
5 Социальная ответственность	76
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.	77
5.1.1. Специальные правовые нормы трудового законодательства.	77
5.1.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	78
5.2 Производственная безопасность.....	79
5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.	80
5.2.2. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.	80
5.2.3 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя (работающего).....	84
5.3 Экологическая безопасность	87
5.3.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду.	87
5.3.2. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.	87
5.3.3. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.	88
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	89
5.4.1. Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований.	89
5.4.2. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.	89
5.4.3. Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.	89
Заключение	92
Список публикаций студента.....	93
Список литературы	94
ПРИЛОЖЕНИЕ А	98

Введение

Процессы фильтрации играют одну из главных ролей для сохранения проницаемости пород продуктивного пласта, а также для предупреждения аварий и осложнений. Поддержание фильтрации и проницаемости корки на минимально возможном уровне – ключевое требование, предъявляемое к реагентам – понизителям фильтрации. В современных рецептурах буровых растворов на водной основе они, как правило, представлены КМЦ НВ и ПАЦ НВ. Понизители фильтрации на основе крахмала в настоящий момент применяются ограниченно, и полноценных исследований, подтверждающих эффективность и возможность замены ПАЦ и КМЦ, на КМК проведено не было.

Целью работы является оценка возможности замещения понизителей фильтрации на основе карбоксиметилированной целлюлозы / полианионной целлюлозы на карбоксиметилкрахмал с высокой степенью замещения с сохранением или улучшением технических свойств бурового раствора.

Объектами исследования являются современные применяемые системы пресных и минерализованных полимер-глинистых буровых растворов, содержащих в составе понизители фильтрации на основе карбоксиметилированных целлюлозы и крахмала. Предметом исследования выбраны исследования реологических и фильтрационных свойств модельных растворов, а также устойчивости полимерных реагентов к воздействию высоких температур и микроорганизмов.

Данное исследование является актуальным, учитывая текущую тенденцию к уменьшению стоимости строительства скважин. Исследование позволит определить области применения реагентов на основе карбоксиметилированного крахмала в современных рецептурах буровых растворов. Результаты исследования после проведения опытно-промышленных испытаний могут быть востребованы среди сервисных компаний, занимающихся сопровождением буровых растворов при строительстве нефтяных и газовых скважин.

1 Современное состояние практики получения и применения карбоксиметилированных полисахаридных реагентов в буровых растворах

Поддержание высоких темпов добычи напрямую зависит от качества применяемых технологий и материалов для строительства скважин, при этом затраты на технологические жидкости могут достигать 30 % от общей стоимости проекта. Поэтому компании предъявляют повышенные требования ко всем промывочным жидкостям. Они теперь рассматриваются как готовый комплекс, состоящий из трех систем: промывочная жидкость, тампонажная жидкость и жидкость для вскрытия продуктивного пласта.

Требования, которые предъявляются к буровым промывочным жидкостям, постоянно возрастают, и вместе с этим изменения претерпевают рецептуры растворов, а также их физико-механические и химические свойства. При приготовлении раствора большой вклад в его качество вносят определенные реагенты, определяющие ключевые свойства жидкости. [1]

В настоящее время значимую часть применяемых буровых растворов занимают полимер-глинистые и биополимерные растворы, где реологические и фильтрационные свойства регулируются полисахаридными реагентами, такими как карбоксиметилированные эфиры крахмала и целлюлозы, ксантановая смола и водорастворимые крахмалы. Несмотря на сходство состава полисахаридов, их можно разделить по основной функции на структурообразователи и понизители фильтрации.

1.1 Применение полисахаридных реагентов в буровых технологических жидкостях

Ранний полевой и лабораторный опыт определил бентонит как наиболее практичный материал для улучшения реологических и фильтрационных свойств пресных буровых растворов. Однако по мере увеличения тенденции минерализации раствора бентонит постепенно перестал отвечать необходимым технологическим требованиям. Как результат, не заставили себя ждать

всевозможные осложнения, такие как дифференциальный прихват и кавернообразование. Поиски решения проблемы завершились с полевыми испытаниями желатинизированного крахмала в 1939 году. ОПИ подтвердили результаты лабораторных исследований, показав значительное снижение толщины фильтрационной корки и устранение таких проблем, как прихват бурильного инструмента и невозможность спуска колонны. Применение крахмала в качестве реагента по контролю фильтрации минерализованных и пресных растворов быстро распространилось повсеместно.

С целью достижения более высоких скоростей бурения и снижения дифференциального давления была предложена замена бентонита на органические высокомолекулярные полимеры, обладающие комплексом уникальных свойств. Их способность эффективно контролировать реологические свойства бурового раствора обеспечивает качественную очистку скважин от шлама, сохраняя низкие гидродинамические сопротивления. В процессе фильтрации такого раствора в пласт проникает не чистая водная фаза, а вязкий фильтрат с меньшим радиусом проникновения. Биополимерные растворы также обладают высокой термо- и солестойкостью, стабильны при высоких скоростях сдвига и широком диапазоне pH. Помимо этого, полисахариды могут довольно быстро разлагаться, обеспечивая практически полное восстановление свойств породы-коллектора. Благодаря этим преимуществам они являются перспективными и не имеют альтернатив при определенных условиях. [2]

Наиболее подходящим кандидатом на роль структурообразователя оказалась ксантановая камедь, зарекомендовавшая себя в пресном или минерализованном растворах. При низких скоростях сдвига полимер обладает исключительной способностью удерживать твердые частицы, но его вязкость заметно уменьшается с увеличением скорости сдвига. Совместимость с солями сделала ксантановую камедь приемлемым компонентом биополимерных буровых растворов.

Кальциевый буровой раствор был разработан с целью преодоления температурных ограничений растворов, обработанных известью, и для сведения к минимуму набухания глины. Фильтрация контролировалась при помощи карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Если температура становилась настолько высокой, что делала применение КМЦ неэкономичным, соль кальция заменялась на одновалентную натриевую, а для контроля фильтрации начинали применять полиакрилат.

В Западной Канаде в качестве раствора для бурения ангидрита была применена гипсовая система. Раствор готовили с помощью добавления сульфата кальция к бентониту, диспергированному в пресной воде. Для снижения фильтрации добавлялись крахмал или КМЦ. На свойства такого гипсового раствора незначительно влияли разбуриваемые ангидриты или солевые интервалы.

Цементирование скважины является заключительной стадией строительства скважины, поэтому качество крепления ствола скважины является важным фактором. Ущерб от некачественного цементирования может быть сопоставим со стоимостью целой скважины, а в некоторых случаях и превысить ее стоимость. Поэтому всегда остается актуальным вопрос регулирования свойств тампонажной смеси. С этой целью используются различные марки портландцемента, применяют добавки, активные химические реагенты.

Полисахаридные реагенты нашли свое применение и в регулировании свойств тампонажных растворов. Наиболее распространено применение карбоксиметилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлозы, сульфохэтилцеллюлозы. Введение производных целлюлозы в тампонажный раствор меняет свойства как самой смеси, так и цементного камня. Происходит увеличение времени схватывания цементного камня при температуре до 200 °С, что позволяет производить цементирующие работы при строительстве глубоких скважин с высокими забойными температурами. Данный тип реагентов повышает долговечность цементного камня, особенно против солей кальция. Кроме этого, водоотдача тампонажного раствора уменьшается в 2-3 раза, что препятствует

изменению заданного водоцементного отношения, сохраняются расчетные технологические параметры смеси, минимизируется усадка цементного камня. Использование таких реагентов, как натриевые соли КМЦ и сернокислых эфиров целлюлозы, повышает пластифицирующее действие смеси, при этом прочность цементного камня возрастает, что достигается за счет упорядоченной кристаллизации. [3]

Перспективной областью применения полисахаридных реагентов является использование их для интенсификации притока – например, для полимерного заводнения пластов. Механизм его действия основан на способности малых концентраций полимера значительно увеличивать вязкость водного раствора (до 3-4 мПа·с) и снижать его подвижность, за счет чего повышается охват пласта. Еще одним видом интенсификации притока нефти и газа, при котором используют реагенты на основе полисахаридов, является гидравлический разрыв пласта. Жидкости разрыва должны обладать хорошими структурообразующими свойствами для эффективной доставки расклинивающего материала. Использование ксантана, гуара, а также их модификаций позволяют добиться расчетных технологических параметров.

Наибольшее распространение получили методы увеличения нефтеотдачи пластов с использованием жидкостей на основе простых эфиров целлюлозы, в частности КМЦ, метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, а также метилгидроксипропилцеллюлоза, оксипропилцеллюлоза и др. Достоинством применения простых эфиров является возможность использования на залежах, находящихся на поздней стадии разработки, с высокой степенью обводненности, а также простота изготовления растворов и высокая эффективность. [4]

1.2 Механизм фильтрации бурового раствора

Процессы фильтрации играют одну из главных ролей для сохранения проницаемости пород продуктивного пласта, а также для предупреждения аварий и осложнений. Фильтрация происходит при наличии:

- жидкости или флюида, содержащего жидкую и твердую фазы;
- проницаемой среды;
- давлении флюида, превышающего давление проницаемой среды.

При репрессии на пласт твердая фаза бурового раствора проникает в околоствольную зону с образованием фильтрационной корки, через которую проходит фильтрат. При бурении высокопроницаемых пород может возникнуть значительная мгновенная фильтрация, если раствор не содержит в составе частиц размера достаточного, чтобы закупорить поровое пространство породы. Критический размер таких сводообразующих частиц был установлен Коберли и составил $1/3$ от диаметра среднего размера пор. По этой же причине результаты измерения фильтрации через фильтровальную бумагу и проницаемую пористую среду могут значительно расходиться. [5]

При бурении нефтяных и газовых скважин возникают два типа фильтрации: статическая и динамическая. Динамическая фильтрация наблюдается в процессе циркуляции промывочной жидкости в скважине, и рост фильтрационной корки ограничен из-за эрозионного воздействия бурового раствора. Статическая фильтрация же наблюдается во время наращивания колонны и спуско-подъемных операций, а также в других случаях отсутствии циркуляции. Скорость фильтрации в этих условиях определяется несколькими факторами, определяющиеся из закона Дарси, позволяющего смоделировать механизм фильтрации раствора:

$$Q = \frac{k \cdot A \cdot \Delta P}{\mu \cdot h},$$

где Q – скорость фильтрации, $\text{см}^3/\text{сек}$;

k – проницаемость, дарси, мкм^2 ;

A – площадь поперечного сечения, см^2 ;

ΔP – перепад давления, атм.;

μ – вязкость фильтрата, сПз;

h – толщина фильтрационной корки, см.

В соответствии с законом Дарси темп фильтрации и рост корки замедляются с течением времени, если при этом соблюдается постоянство остальных параметров. Отношение объемов фильтрата, полученного при двух различных давлениях, должно быть пропорционально квадратному корню из этих значений. Однако это условие в действительности не выполняется из-за сжимаемости фильтрационной корки, поэтому ее проницаемость снижается с увеличением давления. Вне зависимости от степени сжимаемости фильтрационной корки, большой перепад давления обычно обуславливает большую фильтрацию.

Проницаемость фильтрационной корки зависит от размера и формы твердых частиц и их способности деформироваться под давлением. Лучший результат достигается, когда фильтрационная корка сформирована из частиц разных размеров; в таком случае более мелкие частицы заполняют пустоты между крупными, образуя менее проницаемую корку. Качество корки будет зависеть от оптимальности состава твердой фазы промывочной жидкости, подобранного таким образом, чтобы концентрация шлама, поступающего в раствор, не снижала эффективность бентонита и понизителей фильтрации.

Изменение вязкости фильтрата также влияет на темп фильтрации. По мере повышения температуры вязкость уменьшается, в свою очередь увеличивая фильтрацию. В целях контроля фильтрации предпочтительно использовать термостойкие полимерные растворы, обладающие свойствами неньютоновских жидкостей.

Динамическая фильтрация существенно отличается от фильтрации, происходящей в статических условиях. Скорость динамической фильтрации, как правило, значительно превосходит статическую, а фильтрационные корки оказываются тоньше и прочнее. Динамическая фильтрация начинается в момент

вскрытия пласта долотом. Перепад гидростатического давления сразу же приводит к проникновению фильтрата в пласт.

Высокая скорость фильтрации обусловлена эрозионным действием турбулентного потока раствора вокруг долота и КНБК, ограничивающим рост фильтрационной корки. В динамических условиях фильтрация не снижается с течением времени, как это происходит со статической фильтрацией, более того, толщина корки перестает увеличиваться.

Поскольку фильтрация в процессе бурения продолжается, более крупные твердые частицы, входящие в состав раствора, перекрывают поры пласта и начинается формирование фильтрационной корки. Равновесное состояние фильтрационной корки главным образом зависит от свойств твердой фазы раствора (размер частиц, их состав и концентрация), а также свойств понизителя фильтрации. Увеличение его концентрации для снижения водоотдачи может сказаться на эрозии фильтрационной корки и привести к увеличению скорости динамической фильтрации.

Как и в случае со статической фильтрацией, растворы и фильтрационные корки, содержащие существенное количество высококачественного бентонита, обеспечивают самые низкие скорости фильтрации, самые тонкие фильтрационные корки и, в целом, наиболее желательные фильтрационные характеристики. И хотя прямая корреляция между фильтрационными потерями при исследовании статической и динамической фильтрации не выявлена, раствор, демонстрирующий удовлетворительные показатели при статической фильтрации, как правило, будет эффективно работать и в условиях повышенной температуры и давления при динамической фильтрации.

1.3 Обзор применяемых полисахаридов

Среди огромного количества отечественных и импортных химических реагентов, используемых для приготовления технологических и промывочных жидкостей, наибольшее применение находят реагенты на основе природных и модифицированных полисахаридов. Разрабатываемые в настоящее время методы получения полисахаридных реагентов позволяют варьировать чистоту, степень замещения, вид и форму продуктов, а также комбинировать требуемые свойства различных реагентов в одном продукте.

Среди синтезированных в лабораторных условиях эфиров полисахаридов широкое применение в строительстве скважин нашли не более десятка. Наибольшее распространение на данный момент получили эфиры целлюлозы и крахмала.

Целлюлоза - однородный линейный полимер глюкозы, и самый распространенный из всех встречающихся в природе веществ. Кристаллическая целлюлоза является относительно инертным веществом, из-за сильной связи между соседней целлюлозой молекулы. Нативная целлюлоза набухает в воде, но не растворяется в воде, разбавленных кислотах и большинстве систем органических растворителей. Отсутствие растворимости в воде является препятствием для многих промышленных применений целлюлозы. С целью преодоления этого недостатка были разработаны химически модифицированные реагенты, обычно растворимые простые или сложные эфиры. Их получают путем взаимодействия свободных гидроксильных групп с различными группами химического замещения, обычно в щелочных условиях (водных растворах NaOH). Подобным образом получают карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ).

КМЦ в основном выполняет функцию понизителя фильтрации, однако может применяться и в качестве регулятора вязкости. Молекулы КМЦ и полиакриламида содержат большое количество карбоксильных и амидных, т.е. полярных ионных групп, способных взаимодействовать с катионами металлов. Это позволяет полимерам активно адсорбироваться на поверхности глинистых частиц, но ограничивает их применение в минерализованной среде. Это

обусловлено химической структурой молекул, а именно с наличием и типом функциональных групп, содержащихся в макромолекуле полимера, и их пространственным расположением, из-за чего полимеры незамедлительно вступают в химическую реакцию с катионами двухвалентных металлов. В связи с этим КМЦ применяются в основном в пресных буровых растворах. [6]

Исключением является полианионная целлюлоза (ПАЦ) - натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения более 0,9. Она также включает в себя карбоксильные группы, однако из-за особенностей структуры макромолекул более стабильна в насыщенных солевых растворах (рис. 1.1). Очевидно, что использование полимеров, имеющих большое количество полярных групп, которые не диссоциируют на ионы, способно обеспечить эффективную растворимость и стабильность свойств промывочных жидкостей в широком диапазоне концентраций солей. [7]

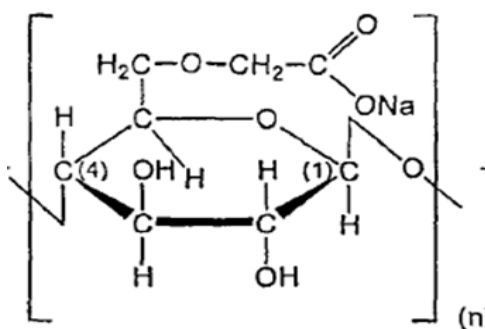


Рисунок 1.1 – Элементарное звено Na-КМЦ

Основу молекулы крахмала составляет то же ангидроглюкозное звено, что и в целлюлозе. Крахмал включает в себя амилозу, которая обладает умеренной молекулярной массой с небольшим количеством отделений длинной цепи и амилопектин, который является гиперразветвленным полимером с молекулярной массой на два порядка выше амилозы. Как правило, соединения крахмала содержат амилопектин и амилозу в отношении 3:1. (рис. 1.2).

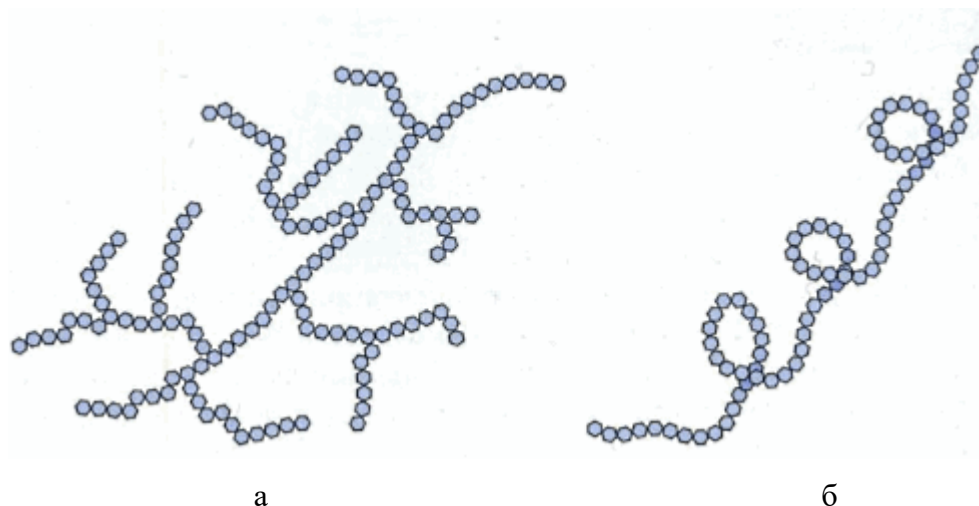


Рисунок 1.2 – Молекула амилопектина (а) и амилозы (б)

Обычно используемые в бурении крахмальные реагенты не оказывают значительного влияния на вязкость при применяемых концентрациях (до 2%), и используются только в качестве понизителя фильтрации. Еще одно преимущество крахмального реагента заключается в растворимости в любых солевых растворах, в том числе и поливалентных высокой концентрации. Крахмал активно адсорбируется частицами глины, защищая их от флокуляции под действием солей, образуют мелкие шламopodobные частицы, уплотняющие фильтрационную корку и препятствующие фильтрации.

Крахмал перспективен благодаря низкой стоимости, способности к биоразложению, доступности и возобновляемости. Несмотря на это, имеются ограничения в использовании в системах, подвергающихся большим перепадам давления и низким значениям pH. Поэтому все чаще в рецептурах встречаются модифицированные версии реагента.

Модифицированные крахмалы, набухающие в холодной воде, применяются для снижения водоотдачи. Они эффективно проявляют себя в безглинистых системах буровых растворов, стабильны в условиях сильной минерализации и позволяют получить промывочную жидкость с хорошими технологическими свойствами, способную обеспечить высококачественную проводку скважины через пласты в набухающих и осыпающихся глинах и глинистых сланцах. Повышенная условная вязкость растворов при их использовании позволяет уменьшить расход структурообразователей. [8]

Карбоксиметилкрахмал (КМК) – экологически безвредный продукт, поскольку он способен биологически разлагаться без образования загрязняющих пластовые воды веществ. Помимо этого, он обладает высокой термостойкостью и устойчив к воздействию пластовых вод. Опытно-промышленные испытания доказали возможность использования реагента в качестве понизителя фильтрации в пресных и минерализованных полимер-глинистых и биополимерных буровых растворах.

Ксантановая смола является одним из наиболее эффективных и востребованных реагентов на основе природных полимеров, поскольку использование даже небольших её количеств придаёт буровому раствору уникальные реологические свойства, псевдопластичность и высокую тиксотропию, что позволяет значительно улучшить характеристики промывочной жидкости при низких скоростях течения в скважине. Уникальные технологические свойства во многом определяются упорядоченным строением цепей ксантана в буровом растворе (рис. 1.3). Помимо первичной пространственной структуры, полимер имеет и высшие, обусловленные внутримолекулярными взаимодействиями – как правило, это водородные связи и образование сложных комплексов.

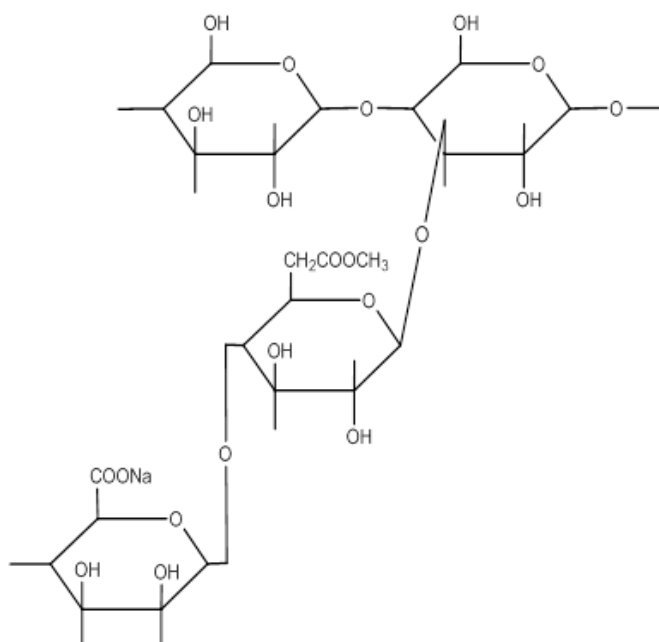


Рисунок 1.3 – Ксантановая смола

1.4 Методы модификации эфиров целлюлозы и крахмала для нужд нефтегазовой отрасли

Нерастворимость целлюлозы в воде и большинстве систем органических растворителей является препятствием для многих ее промышленных применений. Химически модифицированные целлюлозы были разработаны в первую очередь для того, чтобы преодолеть этот недостаток. Производные целлюлозы используются в самых разных областях промышленности. Их доступность, экономическая эффективность и низкая токсичность стимулируют расширение мирового рынка. На сегодняшний день наиболее широко используемыми производными являются простые эфиры целлюлозы, хотя встречаются и некоторые коммерческие сложные эфиры, например, ацетаты целлюлозы.

Коммерческие производные целлюлозы обычно представляют собой воду или органические растворимые простые или сложные эфиры. Их получают путем взаимодействия свободных гидроксильных групп с различными группами замещения. Этерификация целлюлозы протекает в щелочных условиях, как правило, в водных растворах NaOH. Процесс требует тщательного перемешивания для обеспечения равномерного распределения щелочи, что необходимо для гомогенной этерификации. Неравномерное распределение заместителей может вызвать значительную потерю растворимости из-за неэтерифицированных областей в конечном продукте.

Реакция карбоксиметилирования целлюлозы основана на реакции Вильямсона - O-алкилировании щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой (или ее натриевой солью) в две стадии (рис. 1.4).

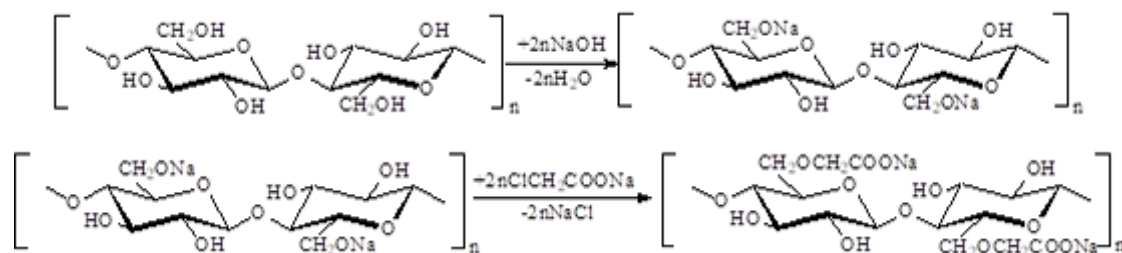


Рисунок 1.4 - O-алкилирование целлюлозы

Получение продуктов с высокой степенью замещения и определенными свойствами зависит от условий синтеза. Например, при карбоксиметилировании целлюлозы монохлоруксусной кислотой (или ее натриевой солью) в растворе гидроксида натрия в дополнение к основной реакции происходит побочная реакция, которая ограничивает степень замещения; но его можно увеличить, подняв относительную скорость реакции целлюлозы. Таким образом, направленный синтез продуктов с определенными свойствами может быть осуществлен путем корректировки состава, природы суспензионной среды и условий карбоксиметилирования.

Основные три метода карбоксиметилирования целлюлозы включают в себя гетерогенные (суспензионный и твердофазный методы) и гомогенные реакции (проводимые в растворе). Промышленные модификационные процессы обычно производятся в гетерогенных системах, где целлюлоза и продукт реакции присутствуют в виде твердых веществ, в сухом или суспендированном виде. В качестве суспензионной среды могут применяться спирты (этанол, пропанол-1, пропанол-2), спиртовые смеси и другие органические растворители. Наиболее распространенными способами получения модифицированной целлюлозы являются проведение процесса в среде алифатических одноатомных спиртов, как правило, в пропанол-2, благодаря наиболее оптимальным результатам реакции с его применением. Эффективность реакции в среде пропанола-2 возрастает с изменением соотношения щелочного раствора NaOH и воды в сторону первого. [9]

В этом процессе модификация целлюлозы осуществляется путем распыления раствора NaOH над целлюлозой в виде сухого порошка и последующего добавления реагента для модификации (в виде газа или конденсированного газа). Такой метод получения КМЦ позволяет повысить коэффициент использования реагента до 90%, что в итоге, дает на выходе более гомогенный продукт. [10].

Некоторые технические свойства природного крахмала также нежелательны для промышленного использования, однако даже небольшой

модификации достаточно, чтобы изменить его свойства. Химическая модификация крахмала чаще всего включает реакции сшивания, гидролиза, окисления, этерификации или этерификации. [11]

Наиболее перспективным продуктом модификации является карбоксиметилкрахмал, проявляющий хорошую растворимость в холодной воде, демонстрирующий хорошую соле-, термо- и биостойкость, а также относительно низкую стоимость по сравнению с другими полисахаридами. Метод получения КМК также основан на реакции получения эфира Вильямсона: продукт получают в результате реакции этерификации гидроксильных групп монохлоруксусной кислоты (или ее натриевой соли) в щелочной среде. Первичная стадия карбоксиметилирования представляет собой равновесную реакцию между NaOH и гидроксильными группами крахмала. [12] Вторая стадия предполагает образование карбоксиметильной группы путем замены монохлорацетата натрия (рис. 1.5).

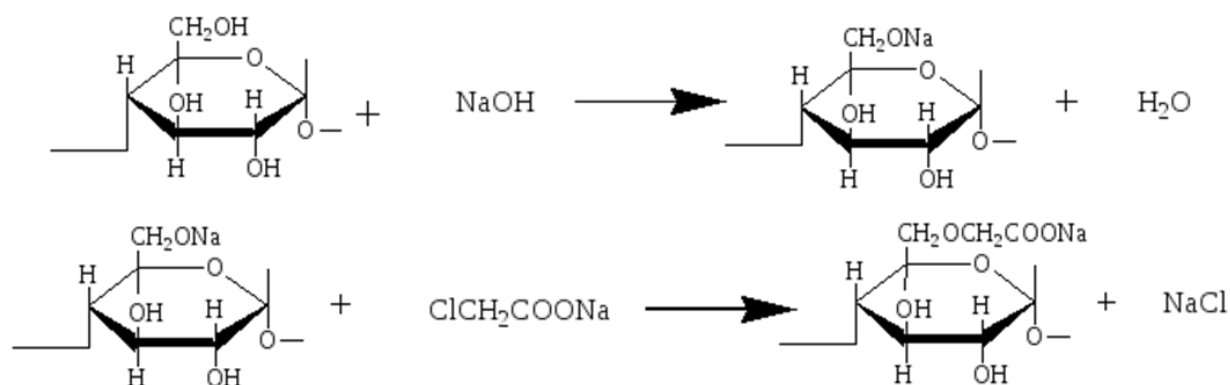


Рисунок 1.5 - Реакция карбоксиметилирования крахмала

Получение карбоксиметилкрахмала может быть осуществлено различными способами. Наиболее распространенными методами являются сухой метод, экструзия и использование воды или органического растворителя в качестве среды.

Сухой твердофазный способ получения карбоксиметилкрахмала является наиболее простым. В этой реакции «сухой» крахмал (содержание воды регламентируется 12–20%) тщательно смешивается со щелочным катализатором. Затем модифицирующий реагент вводят путем сухого смешивания или распыления раствора на крахмал в сухой форме или продувки

реагента в газовой среде при высоких температурах, получая на выходе производные крахмала в сухой, гранулированной форме. Основным недостатком данного метода является время реакции: для его проведения требуется от нескольких часов до нескольких дней. Также данный карбоксиметилкрахмал характеризуется низкой степенью замещения, что ограничивает его дальнейшее применение.

Экструзионный метод обладает рядом технологических преимуществ: высокая производительность, энергоэффективность, отсутствие органических растворителей. С другой стороны, он содержит много примесей в выходном продукте, что требует дополнительной очистки. [13]

Использование воды в качестве реакционной среды может сопровождаться гелеобразованием КМК, что приводит к низкой степени замещения и трудностям при экстракции из сосуда, а также увеличению времени сушки.

Карбоксиметилкрахмал с высокой степенью замещения и низким содержанием добавок может быть получен методом суспендирования в смеси воды и органического растворителя. Для оптимального проведения реакции требуется добавить такое количество воды, которого достаточно для набухания крахмальных зерен при повышенной температуре, но недостаточно для гелеобразования и агломерации полисахарида. Основными параметрами, определяющими эффективность карбоксиметилирования, являются следующие: тип растворителей, количество щелочи, жидкости, температура и время реакции.

Обычно коммерческие производные крахмала имеют степень замещения от 0,05 до 0,2 и чаще всего производятся в гетерогенных щелочных водных суспензиях. Основным преимуществом реакций суспензии является то, что нежелательные побочные продукты могут быть удалены простой фильтрацией и промывкой выходного продукта. Тем не менее, реакции сухого модифицирования становятся перспективными благодаря их снижению загрязнения окружающей среды, низким расходам энергии и уменьшенному потреблению воды. [14]

Полученные производные часто содержат соли и побочные продукты реакции, так как продукты обычно не промываются. Вот почему очистка также является одним из важных этапов производства карбоксиметилкрахмала. Основная трудность заключается в растворимости примесей в воде. Чтобы предотвратить растворение КМК во время очистки, его переводят в нерастворимую форму путем обработки 80%-ным раствором этанола, содержащим 2% соляной кислоты, в течение трех часов. Результат можно беспрепятственно промыть водой от примесей, затем высушить и оставить на 3-12 часов в 0,1н растворе гидроксида натрия. Однако такой метод очистки занимает значительное количество времени, а также вызывает потерю крахмала при его превращении в нерастворимую форму и обратно.

Другой метод очистки подразумевает растворение продукта в воде и его многократное осаждение спиртом с последующим пропусканием раствора через серию катионных и анионных обменников до отсутствия реакции на нитрат серебра. Однако этот метод занимает даже больше времени, чем предыдущий, и требует большого потребления реагентов.

Одним из самых простых способов является очистка продукта спиртовым раствором с последующей сушкой. Но необходимо отрегулировать концентрацию спиртового раствора, так как содержание воды в растворе влияет на эффективность очистки и выход основного продукта [15].

Основными показателями, отражающими характер проведения реакции карбоксиметилирования, являются степень замещения и эффективность реакции. Степень замещения (СЗ) представляет собой среднее число заместителей на одно ангидроглюкозное звено. Каждое звено содержит три гидроксильные группы, поэтому значение СЗ лежит в пределах от 0 до 3. Величину СЗ определяют после перевода КМК в кислую форму с последующим титрованием раствором NaOH (0,1н) при тщательном перемешивании с использованием электродов.

Эффективность реакции (ЭР) рассчитывается как отношение экспериментальной и теоретической СЗ. Теоретическая СЗ является

максимальным возможным значением, получаемым в случае полного превращения лимитирующего реагента (Na-MХУК или NaOH), принимая, что никаких побочных реакций не происходит.

Значения СЗ и ЭР можно варьировать множеством способов. Например, оба параметра возрастают при уменьшении доли воды в реакционной смеси. Увеличение концентрации МХУК сопровождается ростом степени замещения и снижением ЭР. Комбинированный эффект увеличения концентрации и МХУК и гидроксида натрия также должен приводить к аналогичному эффекту. При увеличении концентрации гидроксида натрия до 4н значения СЗ и ЭР увеличиваются, после чего происходит их резкое уменьшение. Т.е. при такой концентрации щелочи преобладает реакция карбоксиметилирования. При концентрации гидроксида натрия выше 4н же преобладает реакция образования гликолята.

Наиболее высокие показатели можно получить, при температуре реакции 40-50 °С. Вероятно, при более высоких температурах происходит гидролиз МХУК или Na-MХУК до гликолевой кислоты (CH_2OHCOOH). При повторном карбоксиметилировании происходит увеличение выхода продукта, СЗ и удельной вязкости. Данное увеличение происходит вплоть до 3-его повторного карбоксиметилирования.

В процессе разработки скважины буровой раствор подвергается различным механическим воздействиям на протяжении длительного времени, поэтому структура эфиров полисахаридов, применяемых в промывочных жидкостях, должна быть устойчива к таким воздействиям. Препятствовать воздействию высоких сдвиговых усилий может формирование внутри- и межмолекулярных ковалентных связей между цепями полисахарида в результате взаимодействия со сшивающими агентами. Данная обработка способствует повышению устойчивости к рН среды, высокотемпературному гидролизу и полному разрушению структуры зерен. [16]

Образование химических связей, как правило, невысоко по отношению к общей массе крахмала и количеству ангидроглюкозных единиц, поэтому для

повышения эффективности процесса в качестве сшивающих агентов вводят вещества, содержащие несколько активных групп, такие как диальдегиды. Оптимальным показателем pH для проведения сшивки крахмала является диапазон 7,5-12.

1.5 Выводы и постановка цели и задач исследования

Анализ литературы, посвященный исследованию существующих полисахаридных реагентов и методов их получения, показал, что эфиры целлюлозы и крахмала являются наиболее перспективными для применения в нефтегазодобывающей отрасли. Их широкое применение обусловлено эффективным снижением фильтрации бурового раствора, стойкостью к солевой агрессии пластовых вод и термическому воздействию.

Цель работы: оценка возможности замещения понизителей фильтрации на основе КМЦ/ПАЦ на карбоксиметилированный крахмал с высокой степенью замещения с сохранением или улучшением технических свойств бурового раствора.

На основе поставленной цели были определены соответствующие задачи, решаемые в ходе исследования:

1. Разработать методику исследований технических свойств понизителей фильтрации.
2. Провести сравнительное исследование понизителей фильтрации на основе эфиров.
3. Исследовать технические свойства модельных полимерглинистых пресных и минерализованных буровых растворов.

Провести анализ полученных результатов, сделать выводы о применимости карбоксиметилкрахмала в качестве понизителя фильтрации.

2 Методики, приборы и оборудование экспериментальных исследований

Для оценки соответствия промывочной жидкости заданным технологическим условиям в лабораторных условиях и непосредственно в процессе бурения применяется специальное оборудование, с помощью которого лаборант или инженер по сопровождению буровых растворов может провести измерение технологических параметров.

Для определения параметров буровых растворов в практике бурения используется ряд стандартных методов испытаний. В России методы контроля регламентированы РД 39-00147001-773-2004 «Методика контроля параметров буровых растворов» [17] и ГОСТ 33696-2015[18]. В США Американским нефтяным институтом (API) и Международной организацией стандартизации (ISO) разработаны и постоянно уточняются стандартные методики таких исследований, которые включены в нормы и правила «Рекомендуемый порядок проведения типовых промысловых исследований буровых растворов» API RP 10B 39[19] и «Нефтяная и газовая промышленность. Растворы буровые. Лабораторные испытания» ISO 10416:2008[20]. В данном исследовании проводилось измерение таких параметров, как показатель фильтрации, эффективная, пластическая вязкость, динамическое напряжение сдвига, водородный показатель pH.

2.1 Методики приготовления модельных буровых растворов

Используемое оборудование и материалы:

- верхнеприводная мешалка ES-8300D,
- весы лабораторные ВК 600, ГОСТ 24104-2001, с точностью до 0,01,
- секундомер электронный с точностью показаний 0,1 мин. для временного диапазона испытания,
- термометр лабораторный ГОСТ 28498, диапазон от 0 °C до 105 °C,
- шпатель,
- лабораторный pH-метр АНИОН-4100, погрешность измерения pH $\pm 0,02$

- дозатор переменного объема Ленпипет Лайт 1-10 мл,
- порошок бентонитовый ПБМБ, ГОСТ 25795-83, ТУ 39-01470001-105-93,
- каустическая сода, ГОСТ Р 55064-2012,
- хлорид натрия, ГОСТ 4233-77,
- хлорид кальция, ГОСТ 450-77,
- 5% раствор NaOH (плотность 1,05 г/см³),
- дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72,
- стакан цилиндрической формы объемом 2000 см³, ГОСТ 25336-82.

2.1.1 Порядок приготовления полимер-глинистого раствора

В цилиндрический стакан объемом 2000 см³ наливают необходимое количество дистиллированной воды, добавляют 0,05% каустической соды и перемешивают со скоростью 1000 об/мин. на верхнеприводной мешалке в течение 1 мин. Далее добавляют в перемешиваемый раствор 5 % глины (ПБМБ) и перемешивают в течение $15,0 \pm 0,1$ мин. на верхнеприводной мешалке со скоростью 1000 об/мин. Затем добавляют необходимое количество полимера и перемешивают в течение $10,0 \pm 0,1$ мин. со скоростью 1000 об/мин. После перемешивания извлекают емкость из мешалки и очищают ее стенки шпателем для удаления глины и полимера, прилипших к стенкам стакана, а также и к лопастьям мешалки, контролируя, чтобы весь материал был перемещен в суспендированное состояние. Снова помещают емкость в мешалку и продолжают перемешивание в течение еще $5 \text{ мин} \pm 0,1 \text{ мин.}$ со скоростью 1000 об/мин. После перемешивания выдерживают суспензию в течение $16 \text{ ч} \pm 0,5 \text{ ч.}$ в запечатанной или закрытой емкости при температуре $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. По истечении $16 \text{ ч} \pm 0,5 \text{ ч.}$ суспензию перемешивают в течение $5 \pm 0,1 \text{ мин.}$ со скоростью 1000 об/мин. и проводят исследования.

2.1.2 Порядок приготовления минерализованного полимер-глинистого раствора

В цилиндрический стакан объемом 2000 см³ наливают необходимое количество дистиллированной воды, добавляют 0,05% каустической соды и перемешивают со скоростью 1000 об/мин. на верхнеприводной мешалке в

течение 1 мин. Далее добавляют в перемешиваемый раствор 7 % глины (ПБМБ) и перемешивают в течение $15 \pm 0,1$ мин. на верхнеприводной мешалке со скоростью 1000 об/мин. Не выключая мешалку в стакан, с суспензией добавляют 31,1 % NaCl и 1% CaCl₂. Перемешивают в течение $10 \pm 0,1$ мин. со скоростью 1000 об/мин. Затем добавляют необходимое количество полимера и перемешивают в течение $10 \pm 0,1$ мин. со скоростью 1000 об/мин. После перемешивания извлекают емкость из мешалки и очищают ее стенки шпателем для удаления глины и полимера, прилипших к стенкам стакана, а также и к лопалям мешалки, контролируя, чтобы весь материал, был перемещен в суспензию. Снова помещают емкость в мешалку и продолжают перемешивание в течение еще 5 мин $\pm 0,1$ мин. со скоростью 1000 об/мин. После перемешивания выдерживают суспензию в течение 16 ч $\pm 0,5$ ч. в запечатанной или закрытой емкости при температуре 25 °C ± 1 °C. По истечению 16 ч $\pm 0,5$ ч. суспензию перемешивают в течение 5 $\pm 0,1$ мин. со скоростью 1000 об/мин. и проводят исследования.

2.2 Методики измерения реологических параметров модельных буровых растворов

Большинство структурированных растворов, в том числе буровых, относится к вязкопластичным или псевдопластичным жидкостям, вязкость таких растворов непостоянна и зависит от скорости сдвига. Поэтому они характеризуются несколькими величинами, из которых можно выделить пластическую, кажущуюся вязкость и динамическое напряжение сдвига.

Течение бурового раствора описывает модель вязкопластичной жидкости Бингама и представлена уравнением:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}$$

где τ - напряжение сдвига;

τ_0 - динамическое напряжение сдвига;

$\dot{\gamma}$ - скорость сдвига;

μ_p - пластическая вязкость.

Пластическая вязкость (PV) – условная величина, характеризующая вязкостное сопротивление бурового раствора и не зависящая от касательных напряжений (давлений прокачивания). Пластическая вязкость, как величина, не имеет физического смысла, и рассчитывается косвенно. Величина пластической вязкости определяется силами трения между частицами твердой фазы бурового раствора и молекулами полимерных загустителей.

Динамическое напряжение сдвига ДНС (YP) - условная величина, характеризующая прочность структурной сетки, которую необходимо разрушить для обеспечения течения бурового раствора. Она не зависит от касательных напряжений (давлений прокачивания) и увеличивается с ростом вязкостного сопротивления, определяется графически или расчётным путём после измерения. Величина ДНС определяется силой электрического взаимодействия между частицами активной твердой фазы (глины).

Кажущаяся (эффективная) вязкость (AV) характеризует сумму вязкостного и прочностного сопротивлений течению бурового раствора и является одним из наиболее важных реологических показателей. Кажущаяся вязкость может быть использована как индикатор изменения текучести бурового раствора и его физико-химического состояния, кроме того может быть использована для грубой оценки гидродинамических потерь давления в бурильной колонне.

Используемое в работе оборудование и материалы:

- Ротационный вискозиметр OFITE 900, API,
- Ротационный вискозиметр OFITE 1100, API,
- Термометр лабораторный ГОСТ 28498, диапазон от 0 °С до 105 °С.

2.2.1 Определение реологических параметров с помощью вискозиметра OFITE 900

При работе прибора в полуавтоматическом режиме для измерения используется клавиатура и экран, расположенные на лицевой панели (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Ротационный вискозиметр OFITE 900

1. Подключают прибор к источнику питания / сети. Вискозиметр может работать при напряжении 115/230 Вольт и частоте 50/60 Гц.
2. Навинчивают боб на приводной вал ротора и поворачивают его против часовой стрелки по резьбе, фиксируя при этом сам ротор специальным ключом, установленным в проточку на роторе. Боб вращают до появления небольшого усилия.
3. Располагают ротор поверх боба и поворачивают его против часовой стрелки по резьбе до появления небольшого усилия.
4. Устанавливают выключатель на задней панели в положение «ВКЛ».
5. Нажимают кнопку «ENTER» на лицевой панели для проведения внутренней калибровки прибора.
6. Наполняют специальный стакан предварительно подготовленным образцом исследуемого раствора до метки и поднимают платформу, погружая измерительную систему «боб-ротор» в образец точно до риски, нанесенной на роторе. Фиксируют платформу винтом.
7. Опускают термopару в стакан с образцом и закрепляют ее винтом.
8. Запускают программу измерения нажатием кнопки «MUD».
9. Снимают измеренные прибором данные: PV (сПз), YP (фунт/100 фут²), CHC_{10 сек} (фунт/100 фут²) и CHC_{10 мин} (фунт/100 фут²), в соответствии с рекомендованными практиками стандарта API 13B1, 13B2 13D.
10. Производят чистку и демонтаж элементов устройства.

2.2.2 Определение реологических параметров с помощью вискозиметра OFITE 1100

При работе прибора в полуавтоматическом режиме для измерения используется программное обеспечение для ПК «ORCADА» (рис. 2.2).

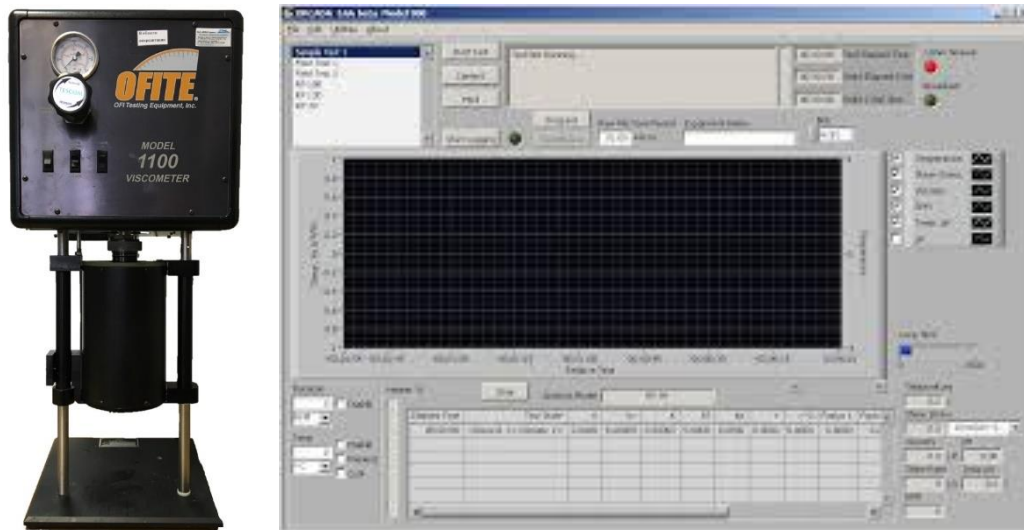


Рисунок 2.2 – Ротационный вискозиметр OFITE 1100 и рабочее окно ПО «ORCADА»

1. Подключают прибор к источнику питания / сети. Вискозиметр может работать при напряжении 115/230 Вольт и частоте 50/60 Гц.
2. Навинчивают боб на приводной вал ротора и поворачивают его против часовой стрелки по резьбе до появления небольшого усилия.
3. В ячейку с помощью одноразового шприца помещают предварительно подготовленный образец исследуемого раствора (объем 42 мл).
4. Устанавливают выключатель на передней панели в положение «ВКЛ».
5. Устанавливают ячейку в уплотнительное кольцо, помещая боб в образец, и включают вращение приводной муфты ротора, придерживая ячейку. Вращение муфты производят, переведя тумблер на передней панели в положение «MOTOR JOG FWD». При затяжке следят, чтобы все витки резьбы были затянуты, момент затяжки установлен на приборе автоматически.
6. Поднимают нагревательную рубашку, переведя тумблер на передней панели в положение «HEATER LIFT».
7. Запускают программное обеспечение «ORCADА».
8. В появившемся окне в меню «Edit» выбирают «Test Builder».

9. В открывшемся окне согласно требуемым условиям проведения эксперимента создают модель автоматического измерения, затем сохраняют ее, задав название и нажав «ОК».
10. В строке «Experiment Name» задают название эксперимента.
11. В списке моделей выбирают созданную для эксперимента модель и нажимают кнопку «START TEST» В появившемся окне «Enter comments» задают комментарии и запускают программу, нажав «ОК».
12. Снимают измеренные прибором данные: PV (сПз), YP (фунт/100 фут²), СНС10 сек (фунт/100 фут²) и СНС10 мин (фунт/100 фут²), в соответствии с рекомендованными практиками стандарта API 13B1, 13B2 13D.
13. Производят чистку и демонтаж элементов устройства.

2.3 Методики измерения фильтрационных параметров модельных буровых растворов

Фильтрация или водоотдача бурового раствора характеризует его способность отфильтровывать при повышенном давлении воду в контактирующие с ним горные породы с образованием фильтрационной корки. В данной работе измерение фильтрации является наиболее важным, так как проводится исследование понизителей фильтрации.

Используемое в работе оборудование и материалы:

- фильтр-пресс OFITE низкого давления, API.
- тестер проницаемости тампонирующего раствора (PPT).
- градуированные цилиндры объемом 25 и 50 см³, ГОСТ 1770-74.
- керамический фильтровальный диск.
- фильтровальная бумага.
- термометр лабораторный ГОСТ 28498, диапазон от 0 °С до 150 °С.
- секундомер электронный с точностью показаний 0,1 с для временного диапазона испытания.

2.3.1 Определение показателя фильтрации с помощью фильтр-пресса OFITE низкого давления

При измерении с помощью фильтр-пресса OFITE низкого давления (рис. 2.3) работают по следующей методике:



Рисунок 2.3 – Фильтр-пресс OFITE низкого давления

1. Проверяют, чтобы все детали камеры находились в чистом и сухом состоянии, прокладки не были деформированы или изношены, сетчатый элемент не имел заостренных кромок, заусенцев и разрывов.
2. Собирают ячейку в следующем порядке: крышка основания, резиновая прокладка, сетчатый элемент, фильтровальная бумага, резиновая прокладка, корпус камеры.
3. Заполняют камеру предварительно подготовленным образцом раствора так, чтобы до верхнего края оставалось 10-13 миллиметров. Накрывают камеру верхней крышкой, проверяя, чтобы резиновая прокладка на крышке плотно прилегала по всему периметру. Затем помещают камеру в каркас, закрепляя ее Т-образным винтом.
4. Под патрубок отвода фильтрата помещают чистый сухой мерный цилиндр.
5. Закрывают обратный клапан и устанавливают регулятор давления в положение, обеспечивающем создание давления в 100 ± 5 PSI (690 ± 35 кПа)

за время, не превышающее 30 секунд. Отсчет времени испытания начинают вести с момента исходной опрессовки камеры.

6. По истечении 7,5 и 30 мин. проводят измерение объема собранного фильтрата.
7. После 30-минутного периода перекрывают ток воздуха через регулятор давления и осторожно открывают обратный клапан.
8. Указывают объем собранного фильтрата в см³ точностью до 1/10 см³, фильтрат получают по методике API.
9. Фиксируют время проведения теста и исходную температуру бурового раствора в градусах Цельсия. Сохраняют полученный фильтрат для последующего химического анализа.

2.3.2 Определение показателя фильтрации с помощью тестера проницаемости тампонирующего раствора (PPT)

При измерении с помощью тестера проницаемости тампонирующего раствора PPT (рис. 2.4) работают по следующей методике:



Рисунок 2.4 – Тестер проницаемости тампонирующего раствора (PPT)

1. Перед сборкой осматривают и устанавливают на место все уплотнительные кольца, заменяя визуально изношенные или поврежденные. На уплотнительные кольца на поршне, штоках клапанов и головках ячейки наносят тонкое покрытие из силиконовой смазки.
2. Устанавливают ячейку в вертикальное положение с направленным вверх входом, устанавливают уплотнительное кольцо. Головку с надписью «IN» проталкивают в муфту ячейки до посадки на резьбовую часть, вращают по часовой стрелке, протягивая специальным ключом.
3. Вкручивают Т-образную рукоятку в поршень и погружают поршень в ячейку до контакта с входной головкой ячейки.
4. Нажимают на ручку-штифт, расположенную на лицевой панели нагревательной рубашки, и вставляют ячейку входом вниз, устанавливают термостат на требуемую для испытания температуру.
5. Во входную головку устанавливают шток впускного клапана. Шток затягивают, затем открывают на пол-оборота. Соединяют шланг подачи давления от гидравлического насоса с клапаном и фитингом быстрого соединения штока. Открывают клапан и затягивают ручку снижения давления на гидравлическом насосе до появления усилия для закрытия клапана сброса давления.
6. Делают несколько нажатий на рукоятку гидравлического насоса для введения примерно 3,8 см объема гидравлической жидкости в нижнюю камеру ячейки. Объем жидкости определяют по передвижению Т-образной рукоятки. Затем удаляют рукоять и закрывают клапан.
7. В ячейку наливают примерно 320 мл тестируемого раствора, следя за тем, чтобы уровень раствора в ячейке совпал с нижним краем паза уплотнительного кольца.
8. В паз ячейки помещают предварительно вымоченный керамический диск желаемой проницаемости поверх уплотнительного кольца / на выходную головку помещают предварительно вымоченную фильтровальную бумагу.

9. Устанавливают выходную головку на поверхности выходного конца ячейки и осторожно проталкивают головку в ячейку до посадки ее на резьбовую часть. Затем протягивают специальным ключом, следя за тем, чтобы выпускной клапан находился в открытом положении.
10. Поворачивают рукоятку клапана в открытое положение. С помощью шприца с иглой заполняют шток выпускного клапана базовой жидкостью (вода/дизельное топливо), для повышения точности испытания.
11. Затягивают блок выпускного клапана с закрытым клапаном на выходной головке в верхней части ячейки. Удерживая блок выпускного клапана одной рукой, другой вытягивают ручку-штифт на нагревательной рубашке для полного опускания ячейки. Поворачивают ячейку, пока она не зафиксируется на центровочном пальце внутри нагревательной рубашки.
12. Затягивают шток выпускного клапана до упора, затем открывают на пол-оборота. Поворачивают рукоятку шарикового клапана в закрытое положение. Устанавливают металлический термометр с круговой шкалой в специальное отверстие на торцевой поверхности ячейки.
13. Помещают приемник противодействия поверх блока клапана, закрывают выпускной дренажный клапан. Устанавливают блок создания давления CO₂ на шток клапана, подсоединенного к верхней части приемника противодействия. Фиксируют элементы шпильками.
14. Поворачивая Т-образную рукоятку на редукторе, прокалывают баллон с CO₂ и устанавливают в приемнике противодействие, необходимое для проведения испытания.
15. Открывают впускной клапан на гидравлическом коллекторе и устанавливают рекомендуемое минимальное противодействие. Используя выпускной клапан гидравлического насоса для регулировки, поддерживают давление, пока не будет достигнута желаемая температура (время нагревания не должно превышать один час).
16. По достижении требуемой температуры закрывают выпускной клапан на гидравлическом насосе и открывают выпускной клапан на выходной головке

ячейки. Используя насос, увеличивают давление в ячейке до требуемой величины для инициирования фильтрации. Фиксируют время старта эксперимента.

17. Поддерживая с помощью насоса и термостата необходимое дифференциальное давление и температуру, отбирают фильтрат в течение 30 минут с интервалами в 2,5 минуты, записывая общее количество фильтрата.
18. После 30-минутного периода закрывают выпускной клапан поворотом штока клапана до упора. Открывают дренажный клапан приемника и продувают его до полного удаления фильтрата, затем записывают итоговое количество собранной жидкости. Сбрасывают давление в гидравлическом насосе поворотом выпускного клапана насоса против часовой стрелки.
19. Закрывают впускной и выпускной клапаны ячейки и отсоединяют от насоса. Сбрасывают давление и отсоединяют блок противодействия от штока клапана. Ячейку извлекают из рубашки и охлаждают под проточной водой.
20. После охлаждения медленно открывают выпускной клапан для сброса давления в ячейке, приступают к разбору ячейки в обратном порядке.
21. В объем собранного фильтрата вносят поправку на площадь фильтра (удваивают количество фильтрата).

2.4 Методика измерения водородного показателя pH модельных буровых растворов

Показатель pH бурового раствора (или фильтрата) является основным показателем, который оказывает влияние свойства бурового раствора в целом. Степень кислотности или щелочности буровых растворов оказывает существенное влияние на проявление ими других свойств.

Используемое в работе оборудование и материалы:

- лабораторный pH-метр АНИОН-4100, погрешность измерения $pH \pm 0,02$,
- термометр лабораторный ГОСТ 28498, диапазон от 0 °C до 105 °C,
- стакан цилиндрической формы объемом 10 см³, 50 см³ ГОСТ 25336-82.

При измерении водородного показателя с помощью рН-метра АНИОН-4100 (рис. 2.5) работают по следующей методике:



Рисунок 2.5 – Лабораторный рН-метр АНИОН-4100

1. Выполняют калибровку используемых электродов, используя буферные растворы рабочих эталонов рН 3-го разряда согласно ГОСТ 8.135-2004.
2. В стакан объемом 50 см³ наливают пробу раствора объемом 30 см³. В случае измерения рН фильтрата раствора пробу объемом 5 см³ заливают в стакан объемом 10 см³.
3. В стакан с раствором опускают стеклянный электрод и электрод сравнения так, чтобы мембрана стеклянного электрода была полностью погружена, заливочное отверстие в электроде сравнения открыто, а уровень электролита был выше уровня раствора. Проверяют отсутствия соприкосновения электродов между собой и стенками стакана.
4. Осторожно взбалтывают раствор с опущенным в него электродом.
5. Измеряют рН в соответствии с руководством по эксплуатации ИНФА.421522.002 РЭ. После стабилизации показаний (требуется от 30 секунд до нескольких минут), записывают рН.
6. Регистрируют температуру, при которой производится измерение.

3. Исследование технологических свойств буровых растворов на основе карбоксиметилированных полисахаридных реагентов

Из-за научной новизны информация в разделе не публикуется

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Расчет продолжительности исследований

Планирование научно-исследовательских работ будем осуществлять в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- установление исполнителей каждого этапа проекта;
- определение продолжительности каждого этапа работ;
- построение календарного план-графика научного исследования;
- формирование бюджета проекта.

Перечень этапов работ по исследовательскому проекту и распределение исполнителей по видам работ приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Этапы работ	Содержание работ	Исполнитель
Определение направления и целей исследования	1. Определение направления исследования	Руководитель
	2. Подбор и изучение материалов по теме	Руководитель, аспирант, лаборант
	3. Календарное планирование работ по теме	Руководитель, аспирант
Проведение теоретических и экспериментальных исследований	4. Составление литературного обзора по теме	Лаборант
	5. Сравнительное исследование промышленных образцов	Аспирант, лаборант
	6. Синтез реагентов	Руководитель
	7. Сравнительное исследование лабораторных образцов	Аспирант, лаборант
	8. Оптимизация рецептуры	Аспирант
	9. Сравнительное исследование в сложных условиях	Аспирант, лаборант
Обобщение и оценка результатов	10. Обработка полученных результатов	Аспирант, лаборант
	11. Анализ результатов исследования	Руководитель, аспирант, лаборант
Оформление отчета по работе	12. Составление расчетно-пояснительной записки	Лаборант

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко–днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого значения трудоемкости $t_{ожи}$ используется следующая формула:

$$t_{ожи} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}$$

где $t_{\min i}$ – минимально возможная трудоемкость i -ой работы, чел.–дни;

$t_{\max i}$ – максимально возможная трудоемкость i -ой работы, чел.–дни.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожи}}{Ч_i},$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дней;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi}k_{\text{кал}},$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности, определяемый по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{247} = 1,47,$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.







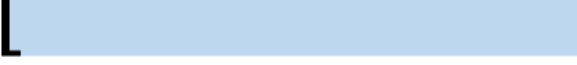

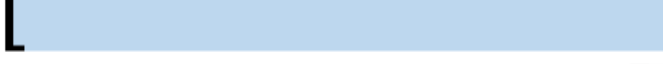



Результаты расчета представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Временные показатели проведения научного исследования

Виды работ	Исполнители	Трудоемкость работ			Продолжительность в рабочих днях, T_p^i		
		t_{\min}^i	t_{\max}^i	$t_{\text{ож}}^i$	Р	А	Л
1. Определение направления исследования	Р	2	3	3	3	-	-
2. Подбор и изучение материалов по теме	Р/А	6	8	7	4	4	-
3. Календарное планирование работ по теме	Р/А	1	2	2	1	1	-
4. Составление литературного обзора по теме	Л	5	9	7	-	-	7
5. Сравнительное исследование промышленных образцов	А/Л	26	28	27	-	14	14
6. Синтез реагентов	Р	5	7	6	6	-	-
7. Сравнительное исследование лабораторных образцов	А/Л	56	63	59	-	30	30
8. Оптимизация рецептуры	А	4	8	6	-	6	-
9. Сравнительное исследование в сложных условиях	А/Л	44	52	48	-	24	24
10. Обработка полученных результатов	А/Л	3	5	4	-	2	2
11. Анализ результатов исследования	Р/Л/А	6	9	8	3	3	3
12. Составление расчетно-пояснительной записки	Л	12	17	14	-	-	14
ИТОГО:					17	84	92

На основании расчета трудоемкости работ (таблица 4.2) строится диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором этапы работы представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Календарный график– план строится с разбивкой по месяцам. Результаты построения диаграммы представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Календарный план-график проведения научного исследования

Виды работ	Тк, дней	Дек. 2018	Янв. 2019	Фев. 2019	Мар. 2019	Апр. 2019	Май 2019
1. Определение направления исследования	4						
2. Подбор и изучение материалов по теме	10						
3. Календарное планирование работ по теме	3						
4. Составление литературного обзора по теме	10						
5. Сравнительное исследование промышленных образцов	40						
6. Синтез реагентов	9						
7. Сравнительное исследование лабораторных образцов	60						
8. Оптимизация рецептуры	9						
9. Сравнительное исследование в сложных условиях	70						
10. Обработка полученных результатов	6						
11. Анализ результатов исследования	11						
12. Составление расчетно-пояснительной записки	21						

4.2 Расчет сметной стоимости исследования

При планировании бюджета исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты на исследование;
- затраты на специальное оборудование для научных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

4.2.1 Расчет материальных затрат на исследования

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$З_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m Ц_i \cdot N_{расх}^i,$$

где $N_{расх}^i$ – количество материальных ресурсов i -го вида, потребляемых при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

$Ц_i$ – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно–заготовительные расходы (принимается равным 0,15 для отечественных продуктов и 0,25 – для импортируемых).

Значения цен на материальные ресурсы были установлены по данным, размещенным на сайте предприятия-изготовителя, либо поставщика. Источник финансирования исследовательской работы – бюджетные средства, выделяемые ТПУ.

Материальные затраты, необходимые для проведения серии экспериментов, заносятся в таблицу 4.4.

Таблица 4.4 – Материальные затраты

Наименование	Ед. изм.	Кол–во	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (Зм), руб.
Вода дистилированная	л	88,58	7,00	620,06
Бентонит ПБМБ	кг	3,73	30,00	112,04
Полимер (разл)	кг	1,13	250,00	278,25
Соль NaCl	кг	8,91	90,00	801,54
Соль CaCl ₂	кг	0,08	21,00	1,68
Каустическая сода	кг	0,03	88,00	2,89
Кальцинированная сода	кг	0,07	28,00	1,84
Баллон CO ₂	уп	19	395,00	7 505,00
Бумага фильтровальная	уп	2	900,00	1 800,00
Диск керамический	шт	12	1020,00	12 240,00
ИТОГО				23 363,30
С учетом транспортных расходов				28 929,28

Так как данное исследование проводится в испытательной научно-инновационной лаборатории «Буровые промывочные и тампонажные растворы» Томского политехнического университета с применением имеющегося оборудования, дополнительные затраты не требуются. Сумма амортизационных отчислений определяется исходя из балансовой стоимости основных средств (лабораторное оборудование) и установленной нормы амортизации, учитывая долю использования оборудования в работе. Расчет амортизационных отчислений представлен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Амортизация основных средств

Наименование оборудования	Балансовая стоимость, руб	Норма амортизации, %	Доля использования, %	Амортизация А _{ос} , руб.
Персональный компьютер (2 ед)	80 000	10	60	4 800
Лабораторное оборудование	200 000	10	40	8 000
Лабораторное оборудование OFITE	800 000	10	15	12 000
ИТОГО				24 800

4.2.2 Расчет затрат на электроэнергию и коммунальные услуги

Статья расходов включает в себя стоимость электроэнергии для эксплуатации оборудования, а также затраты на освещение, водоснабжение, канализацию и теплоснабжение лаборатории. Затраты на электроэнергию при работе оборудования для технологических целей рассчитываются по формуле:

$$\mathcal{E}_{об} = P_{об} \cdot \mathcal{C} \cdot t_{об}$$

где $\mathcal{E}_{об}$ – затраты на электроэнергию, потребляемую оборудованием, руб.;

$P_{об}$ – мощность, которая потребляется оборудованием, кВт;

\mathcal{C} – тарифная цена за 1 кВт·час (стоимость составляет 5,8 руб.);

$t_{об}$ – время работы оборудования, час.

Затраты на электроэнергию приведены в таблице 4.6. Затраты на коммунальные услуги приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.6 – Затраты на электроэнергию, потребляемую оборудованием

Наименование оборудования	Время работы оборудования $t_{об}$, час	Потребляемая мощность $P_{об}$, кВт·ч	Затраты $\mathcal{E}_{об}$, руб.
Компьютер	528	0,2	361,15
Верхнеприводная мешалка	378	0,05	64,64
Тестер проницаемости PPT	88	0,8	240,77
Вискозиметр OFITE 900	164	0,2	112,18
Вискозиметр OFITE 1100	64	0,3	65,66
Лабораторное оборудование низкого потребления	126	0,01	4,31
ИТОГО			848,71

Таблица 4.7 – Затраты на коммунальные услуги

Наименование оборудования	Ед. изм услуги	Тариф, руб/ед.изм.	Требуемый объем, ед. изм.	Затраты $\mathcal{Z}_{ком}$, руб.
Теплоснабжение	Гкал	2506,6	13,5	33 840,00
Водоснабжение	м ³	40,44	3,71	164,76
Водоотведение	м ³	28,40	3,75	113,60
Электроэнергия	кВт·ч	3,42	248,16	848,71
Освещение	кВт·ч	3,42	691,20	2 363,90
ИТОГО				37 330,97

4.2.3 Расчет затрат на выплату заработной платы и страховые отчисления

В статью включается основная заработная плата сотрудников, участвующих в проведении исследования, а также обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.. Величина заработной платы определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. Расчет заработной платы производится по формуле:

$$З_{\Pi} = З_{\text{тс}} \cdot k_p \cdot \frac{M}{F_d} \cdot T_p,$$

где $З_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска);

M – количество рабочих месяцев без отпуска (11,2 для 5-дневной);

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени (247 раб. дней);

T_p – количество рабочих дней сотрудника.

На 2019 г. размер страховых взносов по общей тарифной ставке равен 30%.

[23] Результаты расчета представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Расчет заработной платы и страховых отчислений

Исполнители	Оклад по тарифной ставке, $Z_{\text{тс}}$, руб.	РК, k_p	Число рабочих дней, T_p	Заработная плата, $Z_{\text{осн}}$, руб.	Страховые взносы, $Z_{\text{со}}$, руб.
Руководитель	26 300	1,3	17	26 826	8 048
Аспирант	17 105		84	86 209	25 863
Лаборант	14 875		92	82 110	24 633
ИТОГО				195 145	58 544

4.2.4 Формирование бюджета затрат НИП

В процессе формирования бюджета, планируемые затраты были сгруппированы по статьям. Дополнительно была введена статья накладных расходов учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов. Сумма накладных расходов берется как 10% от общих затрат, что составляет 30 767,49 руб.

Результаты расчет сведены в таблицу 4.9.

Таблица 4.9 – Расчет бюджета затрат НИП

Наименование статьи расходов	Сумма, руб.
1. Материалы и комплектующие	28 929,28
2. Оплата труда	195 145,00
3. Страховые взносы в государственные внебюджетные фонды	58 544,00
4. Амортизация основных средств	24 800,00
5. Коммунальные услуги	37 330,97
6. Накладные расходы	34 474,93
Итого собственных затрат	379 224,18

Итого бюджетный фонд, сформированный для реализации научно-исследовательского проекта по исследованию технических свойств понизителей фильтрации буровых растворов на основе карбоксиметилловых эфиров крахмала и целлюлозы, составил 379 224,18 руб.

4.3 Определение эффективности исследовательского проекта

Ввиду того, что результатом исследовательского проекта будет являться патентная разработка, применение которых может осуществляться в промышленных масштабах, рассматривать рентабельность проекта представляется нецелесообразным, т.к. срок его окупаемости произойдет на этапе опытно-промышленных исследований. Поэтому эффективность разработки будет оценена с помощью сравнительной оценки конкурентных промышленных разработок и расчете интегрального показателя эффективности.

В качестве объектов для сравнения с синтезированным в лаборатории и предлагаемым к использованию КМК с высокой степенью замещения покрытиями (T_0) были выбраны промышленные образцы ПАЦ (T_1), КМЦ (T_2) и КМК (T_3). Результаты расчета представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес оценки	Баллы			
		T ₀	T ₁	T ₂	T ₃
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
Фильтрационные свойства	0,25	4	5	3	2
Влияние на реологический показатель	0,15	5	4	4	5
Термо- и биостойкость	0,15	5	5	4	2
Промышленная безопасность эксплуатации	0,05	4	3	3	4
Удобство производства	0,03	3	3	4	4
Экономические критерии оценки эффективности					
Стоимость производства продукта	0,2	4	2	3	5
Область применения разработки	0,1	4	5	4	3
Наличие сертификации разработки	0,02	4	5	5	5
Предполагаемый срок использования	0,05	3	4	3	2
Итого	1	4,22	4,04	3,47	3,37

Итого данного анализа демонстрирует заметное преимущество карбоксиметилкрахмала над продуктами конкурентов, как в технических критериях оценки, так и в экономических. Рассмотренный продукт имеет высокие перспективы применения в промышленности при должном развитии технологий и работ в данном направлении.

5 Социальная ответственность

Цель магистерской диссертации – оптимизация рецептур буровых растворов с применением полисахаридных реагентов в качестве понизителя фильтрации. Объектами исследования являются системы пресных и минерализованных полимерглинистых растворов на водной основе, содержащих понизители фильтрации на основе карбоксиметилированной целлюлозы и крахмала.

Рассматриваемое рабочее место – испытательная научно-инновационная лаборатория "Буровые промывочные и тампонажные растворы" кафедры ИШПР, расположенная в учебном корпусе № 19, офис 343 (г. Томск, ул. Усова, д.4А). Рассматриваемый рабочий персонал – лаборант. В обязанности лаборанта входит: подготовка и регулировка приборов и оборудования, сбор и подготовка химических реагентов, приготовление модельных растворов, проведение исследований раствора с использованием оборудования, снятие показаний приборов и обработка полученных данных с использованием ЭВМ, уборка рабочего места. Все действия осуществляются в соответствии с утвержденными методиками работы, инструкциями по эксплуатации и техникой безопасности.

Потенциальные пользователи разрабатываемого решения – нефтесервисные компании и службы, занимающиеся сопровождением строительства скважин и отвечающие за приготовление технологических жидкостей, заинтересованные в повышении технологической и экономической эффективности процесса.

В данном разделе магистерской диссертации производится анализ возможных опасных и вредных факторов при проведении исследования образцов выбранного объекта исследования в лабораторных условиях. Цель данного раздела – обеспечение производственной безопасности работника и охрана окружающей среды.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.

5.1.1. Специальные правовые нормы трудового законодательства.

На работу в химико-аналитические лаборатории принимаются лица не моложе 18 лет, имеющее среднее профессиональное образование без стажа работы или начальное профессиональное образование со стажем работы по специальности не менее 2 лет, прошедшие медицинский осмотр и не имеющие противопоказаний к выполнению работ.

Сотрудник обязан:

- проходить вводный, первичный, периодические, внеплановые инструктажи под руководством ответственного лица;

- знать свою должностную инструкцию, методы проведения исследований, оборудование лаборатории и правила его эксплуатации, правила и нормы охраны труда, техники безопасности, основы трудового законодательства Российской Федерации, производственной санитарии и противопожарной защиты.

- уметь оказывать первую помощь пострадавшему при несчастном случае до прибытия медицинского персонала, уметь пользоваться аптечкой и знать ее местоположение;

- уведомить непосредственного руководителя об обнаруженной неисправности оборудования, неправильном хранении реагентов либо любом другом нарушении техники безопасности [24].

Все работающие в лаборатории должны быть обеспечены необходимой спецодеждой и средствами индивидуальной защиты:

- халат из хлопчатобумажной ткани;

- респираторы или другие средства защиты органов дыхания;

- перчатки резиновые;

- фартук;

- очки, щитки, маски и другие средства защиты глаз [25].

Условия труда в лаборатории являются допустимыми (2 класс), согласно классификации условий труда [26]. Специальные нормы, установленные для

сотрудников с подобными условиями труда, таковы: продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю; ежегодный дополнительный оплачиваемый отпуск не предоставляется; изменение оплаты труда не производится, обработка и защита персональных данных соблюдается (статьи 86, 92, 117, 147, 219 ТК РФ) [27].

5.1.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

Лаборатория должна быть оборудована вытяжными шкафами с отдельными системами удаления воздуха. Рабочие столы и вытяжные шкафы для работы с химически активными веществами (кислотами, щелочами и др.) должны быть покрыты материалами, стойкими к агрессивной химической среде. Полы в химических лабораториях и препаратных при них должны быть из кислотоупорных материалов [28]. В лаборатории должно быть освещение, энергоснабжение, подводка холодной и горячей воды. Все электрооборудование должно быть заземлено. Разводка коммуникаций к переносным приборам и нестационарному оборудованию должна проводиться открыто. Входящие в конструкцию производственного оборудования ограждения, экраны, вентиляторы и т.д., обеспечивающие устранение или снижение уровней опасных и вредных производственных факторов до допустимых значений, не должны затруднять выполнение трудовых действий [29].

При размещении рабочих мест с ПЭВМ расстояние между рабочими столами с видеомониторами, должно быть не менее 1,2 м. Экран монитора должен находиться от глаз пользователя на расстоянии 600-700 мм. Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края, или на специальной рабочей поверхности. Высота рабочей поверхности стола для взрослых пользователей должна регулироваться в пределах 680-800 мм. Конструкция рабочего стула должна обеспечивать поддержание рациональной рабочей позы при работе на ПЭВМ, позволять изменять позу для предупреждения развития утомления [30].

5.2 Производственная безопасность.

Вредные и опасные факторы, воздействующие на лаборанта, занимающегося исследованиями, приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003– 2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Исследование	Эксплуатация	
Химическое воздействие	+	+	+	ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. [31]
Высокая температура рабочих поверхностей	+	+		ГОСТ Р 50571.4.42-2012/МЭК 60364-4-42:2010 Электроустановки низковольтные. Часть 4-42. Требования по обеспечению безопасности. Защита от тепловых воздействий [32]
Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах» [33]
Движущиеся механизмы	+	+	+	ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Оборудование производственное. Общие требования безопасности [34]
Превышение уровня шума и вибрации	+	+	+	ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности [35]
Недостаточная освещенность	+	+	+	ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений [38]
Электрический ток	+	+	+	ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты [40]
Пожароопасность	+	+	+	ГОСТ Р 12.1.004–91 ССБТ Пожарная безопасность [41]

5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.

Химическое воздействие. Работа в химической лаборатории подразумевает взаимодействие с химическими реагентами. Присутствующие в лаборатории вещества – монохлоруксусная кислота, щелочи едкие (II класс опасности, ПДК 0,1-1,0 мг/м³), полисахаридные реагенты, хлорид калия, натрия, (III класс опасности, ПДК 1,1-10,0 мг/м³), мелкодисперсные бентонит, барит, пыль (IV класс опасности, ПДК более 10,0 мг/м³) – способны оказать на организм человека общетоксическое и раздражающее воздействие [31].

Для минимизации воздействия фактора предлагается использовать устройства вентиляции, работу с веществами II класса опасности проводить в вытяжном шкафу, использовать средства защиты органов дыхания.

5.2.2. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.

Высокая температура рабочих поверхностей. При исследованиях, требующих проведения экспериментов в условиях повышенной температуры, в помещении появляются части электрооборудования, поверхность которых превышает значения температуры, установленных нормативной документацией (80°C) и создают вероятность получения ожога при случайном контакте [32].

Хотя установленные значения не применяются к специальным типам оборудования, риск получения ожогов остается, поэтому необходимо предусмотреть неметаллическое трудновоспламеняемое покрытие для оборудования, чтобы не прибегать к СИЗ, стесняющим движения.

Отклонение показателей микроклимата.

Показатели микроклимата должны обеспечивать сохранение теплового баланса человека с окружающей средой и поддержание оптимального или допустимого теплового состояния организма. Отклонение показателей от оптимальных условий в ряде случаев могут привести к возникновению общих

или локальных ощущений теплового дискомфорта, напряжению механизмов терморегуляции, ухудшению самочувствия и понижению работоспособности.

К нормируемым показателям, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, относятся температура воздуха; температура поверхностей; относительная влажность воздуха; скорость движения воздуха; интенсивность теплового облучения [33]

Работа сотрудника лаборатории по уровню энергозатрат относится к категории работ 1б. Оптимальные и допустимые параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать величинам, приведенным в таблице 5.2

Таблица 5.2 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Величи	Период года	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относ. влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с	Интенсивность теплового облучения, Вт/м ² , не более
Оптимальные	Холодный	21-23	20-24	60-40	0,1	-
	Теплый	22-24	21-25	60-40	0,1	-
Допустимые	Холодный	19-24	18-25	15-75	0,1-0,2	100
	Теплый	20-28	19-29	15-75	0,1-0,2	

Соблюдение регламентируемых показателей микроклимата производится с помощью вентилирования помещения в теплый период года и применения обогревателей – в холодный период года.

Движущиеся механизмы. Источником возникновения фактора являются верхнеприводные мешалки, так как открытые вращающиеся лопасти не оборудованы защитным кожухом или предупреждающей сигнализацией, что оставляет вероятность получения травмы при случайном контакте с работающим оборудованием [34].

Так как вышеописанные меры предупреждения травматизма не предусмотрены конструкцией, оборудования, мероприятия по минимизации опасного фактора сводятся к соблюдению техники безопасности при работе в лаборатории. Устройство запрещается применять не по назначению, а также использовать при обнаружении неисправности.

Шум и вибрация. Источником шума и вибрации в лаборатории будет являться оборудование с роторным двигателем, например, верхнеприводные мешалки, вискозиметры, а также системой кондиционирования либо внешними источниками (за пределами лаборатории). Шум и вибрация оказывают вредное воздействие на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, снижается реакция, увеличивается число ошибок, может произойти ухудшение слуха [35].

Эквивалентный уровень шума, допустимый при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения, измерительным и аналитическим работам в лаборатории, составляет 60 дБА [36].

Регламентированный для лабораторий и рабочих мест, расположенных в общественных местах (общая вибрация категории 3в) уровень виброускорения не должен превышать $0,01 \text{ м/с}^2$, или 80 дБ [37].

Используемое в лаборатории оборудование по заявленным техническим характеристикам не превышает уровня шума в 50 дБ, поэтому средства индивидуальной и коллективной защиты не предусматриваются.

Недостаточная освещенность. Источником возникновения фактора является нерациональное расположение рабочих мест в лаборатории, приводящее к тому, что в некоторых рабочих зонах создается пониженная естественная освещенность. Также негативно может сказываться и недостаточное количество источников искусственного освещения. Несовершенное освещение оказывает воздействие на функционирование

зрительного аппарата, а также на эмоциональное состояние сотрудника. В результате проявляется усталость глаз и переутомление, что приводит к снижению работоспособности. [38]

Нормативы искусственного, естественного и смешанного типов освещений согласно представлены в таблице 5.3 [39].

Таблица 5.3 – Нормы освещения для аналитической лаборатории

Помещение	Рабочая поверхность и плоскость нормирования освещения КЕО	Естественное освещение		Совмещенно е освещение		Искусственное освещение				
		КЕО, %		КЕО, %						
		При верхнем или комбинированном освещении	При боковом освещении	При верхнем или комбинированном освещении	При боковом освещении	Освещенность, лк		При общем освещении	Показатель дискомфорта, не более	Коэффициент пульсации освещенности, % не более
						При комбинированном освещении				
						всего	От общего			
Аналитич. лаб-рии	Г-0,8	4,0	1,5	2,4	0,9	600	400	500	40	10
Научно-технич. лаб-рии	Г-0,8	3,5	1,2	2,1	0,7	500	300	400	40	10

Электрический ток. Источником опасного фактора являются электрические приборы, подключенные к сети (вискозиметры, мешалки, печь), имеющие повреждение изоляции токоведущих проводов или частей оборудования, либо отсутствие заземления. Ток в теле человека оказывает термическое, электролитическое и биологическое действие. Термическое воздействие выражается в ожогах, нагреве и повреждении капилляров, сосудов и вен. Электролитическое воздействие выражается в разложении крови и нарушении её состава. Биологическое воздействие выражается в нервных судорогах и раздражении тканей [40].

Нормы на допустимые токи и напряжения прикосновения в электроустановках должны устанавливаться в соответствии с предельно допустимыми уровнями воздействия на человека токов и напряжений прикосновения и утверждаться в установленном порядке. Мероприятия по обеспечению электробезопасности в лаборатории будут рассмотрены далее по тексту.

Пожароопасность. Источником опасного фактора может стать электрооборудование, расположенное или эксплуатируемое с нарушением норм техники безопасности, а также мелкодисперсные легковоспламеняющиеся реагенты. При пожаре образуется очаг повышенной температуры, способный вызвать ожоги, а также токсичные продукты горения и дым, вызывающие отравление или нарушение дыхания, а также возникает опасность взрыва горючих веществ.

Требования к организационно-техническим мероприятиям и способам обеспечения пожарной безопасности указаны в ГОСТ 12.1.004-91 [41]. Мероприятия по обеспечению пожарной безопасности в лаборатории будут рассмотрены далее по тексту.

5.2.3 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя (работающего)

В данном подразделе разрабатываются решения, обеспечивающие снижение влияния выявленных опасных и вредных факторов на работающих. Также предлагаются мероприятия, обеспечивающие безопасность технологического процесса и эксплуатации оборудования.

Электробезопасность.

Согласно классификации Правил устройства электроустановок в отношении опасности поражения людей электрическим током исследовательская лаборатория классифицируется как помещение без повышенной опасности, поскольку отсутствуют условия, которые могли бы создать повышенную или особую опасность [42].

Для исключения поражения обслуживающего персонала электрическим током необходимо предусмотреть:

- усиленная изоляция токоведущих частей электрооборудования;
- защитное заземление всех металлических нетоковедущих частей электрооборудования $R_3 \leq 4$ Ом, безопасное значение напряжения до 36 В, а силы тока – 0,1 А;
- раздельное размещение аппаратуры с напряжением до 1000 В и выше;
- ограждение электронного источника, исключающее возможность прикосновения к токоведущим частям;
- отключение всех источников питания установки общим рубильником.

Химическое воздействие

Крахмал. Осевшая пыль крахмала пожароопасна. В случае загорания для тушения применяют тонкораспыленную воду и пену. Крахмал при попадании на кожу и слизистые оболочки в виде пыли может вызывать раздражение. При работе с препаратом не допускать попадания на кожу и слизистые оболочки. Помещения, в которых проводятся работы с препаратом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной механической вентиляцией [43].

Реагенты должны поставляться в упаковке, исключающей проникновение влаги и биоразложения при транспортировке и хранении. При отгрузке должна быть предусмотрена маркировка тары с указанием массы, даты изготовления и условий (температуры), срока хранения.

Целлюлоза. По степени воздействия на организм полимеры на основе эфиров целлюлозы, растворимые в воде, относятся к 3 классу опасности. Не обладает сенсibiliзирующим, канцерогенным и кожно-резорбтивным действием. Кумулятивное действие слабое. Пыль технической КМЦ при попадании на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и органов зрения вызывает их слабое раздражение. При попадании пыли КМЦ в глаза необходимо промыть их проточной водой; при ингаляционном отравлении (при вдыхании) - промыть носовую полость и рот водой; при проникновении в желудок -

обильное питье воды или молока, свежий воздух, покой, при необходимости обратиться к врачу.

Производственные помещения должны быть оборудованы общеобменной вентиляцией, пылящие узлы - местными отсосами. Оборудование и трубопроводы должны обеспечивать герметичность и быть защищены от статического электричества. При пересыпании и дозировании продукта следует избегать сильного пылевыведения. Все работы с КМЦ должны проводиться вдали от огня и источников ценообразования с соблюдением требований пожарной безопасности.

Полимеры должны поставляться в упаковке, исключающей проникновение влаги при транспортировке и хранении [44].

Пожаробезопасность.

Согласно классификации помещений по пожарной и взрывопожарной опасности исследовательская лаборатория относится к категории ВЗ, т.е. горючие и трудногорючие жидкости, твердые горючие и трудногорючие вещества и материалы (в том числе пыли и волокна), вещества и материалы, способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом только гореть, при условии, что помещения, в которых они находятся, не относятся к категории А или Б.

В лаборатории расположен огнетушитель порошковый ОП-4(з)-АВСЕ (закачной с массой огнетушащего вещества 4кг, предназначенный для тушения твердых, жидких и газообразных веществ и электроустановок до 1000 вольт). Установленных средств первичного пожаротушения достаточно для того, чтобы оперативно отреагировать на возгорание, локализовать или ликвидировать пожар силами сотрудников [45].

5.3 Экологическая безопасность

5.3.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду.

Буровые скважины и другие горные выработки согласно перечню к ГОСТ 17.1.3.06-82 [46] относятся к источникам загрязнения подземных вод. Объект данного научного исследования – системы полимер-глинистых буровых растворов – фильтруются в пласт в процессе бурения и контактируют с подземными водами. В зависимости от рецептуры в составе находятся такие компоненты, как каустическая сода, бентонит, хлорид натрия, хлорид калия, модифицированные реагенты на основе полисахаридов (ПАЦ, КМЦ, КМК, ксантан). Полисахариды являются биоразлагаемыми, а остальные реагенты оказывают минимальное негативное воздействие на окружающую среду.

При амбарном способе бурения отходы от очистки раствора сбрасываются в специальный шламовый амбар, предотвращающий проникновение веществ в грунтовые воды. По завершении работ по строительству производится ликвидация амбара по следующему алгоритму:

- очистка жидкой фазы отходов от нефти;
- доочистка жидкой фазы отходов;
- обезвоживание бурового шлама;
- утилизация бурового шлама (обезвреживание и переработка).

В целях защиты подземных вод от загрязнения при бурении скважин необходимо предусмотреть меры по уменьшению фильтрации бурового раствора в пласт, предупреждению заколонных перетоков в водоносные горизонты, гидроизоляцию устья скважин, мест хранения химических реагентов, емкостей для буровых растворов и шламовых амбаров [47].

5.3.2. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.

Наиболее сильное воздействие отходов лаборатории производится на атмосферу при удалении химических веществ из помещения через вытяжную вентиляцию. Однако объем реагентов, используемых в исследовании, создает незначительное количество вредных выбросов и укладывается в допустимые

нормы ПДК [31]. Величины предельно допустимых концентраций приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Наименование вещества	Величина ПДК, мг/м ³	Преимуществ. агрегатное состояние	Класс опасности
Щелочи едкие (в пересчете на гидроксид натрия)	0,5	а	II
Кислота монохлоруксусная	1	п+а	II
Натрий хлорид	5	а	III
Калий хлорид	5	а	III
Натрий карбоксиметилцеллюлоза	10	а	III
Барит	6	а	IV
Бентонит мелкодисперсный	10	а	IV

Поскольку отходы от приготовления и отработанные модельные растворы утилизируются через городскую систему канализации, воздействие на гидросферу и литосферу характеризуется качеством работы городскими очистных сооружений.

5.3.3. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.

При выполнении опытов следует соблюдать инструкции и правила техники безопасности, производственной санитарии и пожарной безопасности, разработанные для данной лаборатории. Достаточным методом защиты атмосферного воздуха будет рассеивание с помощью вытяжной вентиляции.

Для защиты гидросферы в условиях лаборатории необходимо применение устройств с физико-химическими методами очистки. Как вариант к рассмотрению возможно применение свойств флокуляции отходов исследований, для сбора твердой фазы в специальных отстойниках, встроенных в систему водоотведения. После осушения твердую фазу можно утилизировать так же, как и обычные твердые бытовые отходы.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

5.4.1. Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований.

Объектом научного исследования являются системы пресных и минерализованных полимер-глинистых буровых растворов на водной основе с понизителями фильтрации на основе полисахаридов в составе. Осевшая пыль приведенного реагента пожароопасна. При попадании на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и органов зрения вызывает их слабое раздражение. Чрезвычайные ситуации, инициируемые объектом исследования, отсутствуют.

5.4.2. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.

К наиболее вероятным ЧС, возникающими в ходе эксплуатации в лаборатории можно отнести пожар. Данная ситуация может возникнуть в случае короткого замыкания электропроводки, при неисправности электроприборов, либо при их использовании в нарушение техники безопасности.

5.4.3. Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.

Для предупреждения проявления вышеописанной чрезвычайной ситуации необходимо проведение организационных, технических, эксплуатационных и режимных мероприятий по пожарной профилактике.

К организационным мероприятиям относится проведение противопожарного инструктажа раз в год. Сотрудники должны быть ознакомлены с планом эвакуации, знать места расположения средств пожаротушения и уметь их применить при возникновении пожара, знать свои обязанности в случае возникновения ЧС.

При обнаружении дефектов изоляции или неисправности электрооборудования должны оперативно уведомить об этом ответственное лицо за противопожарное состояние лаборатории. Все неисправности электрооборудования, должны устраняться исключительно специалистом.

Запрещается производить ремонт или перемещение включенного в сеть электрооборудования.

На рабочем месте должна проводиться ежедневная очистка, с удалением остатков горючих реагентов, использованных при работе. Работы, связанные с выделением легковоспламеняющихся веществ, должны производиться только внутри исправно работающего вытяжного шкафа. В лаборатории запрещается:

- загромождать проход, а также проход к средствам пожаротушения;
- мыть полы с использованием горючих жидкостей;
- оставлять в рабочей зоне горючие материалы (бумагу и ветошь);
- хранить в помещении лаборатории любые вещества с неизвестными пожароопасными свойствами;
- пользоваться электронагревательными приборами с открытой спиралью;
- при включенных электронагревательных приборах убирать случайно пролитые горючие жидкости.

Технические мероприятия предполагают монтирование и эксплуатацию электроустановок в соответствии с правилами устройства электроустановок [48]. Обязательным является наличие противопожарной сигнализации, которая при срабатывании произведет оповещение находящийся в здании персонал и посетителей о необходимости эвакуации. Лаборатория должна быть оборудована порошковыми огнетушителями для оперативного реагирования на возгорание.

Порядок действий персонала в случае возникновения ЧС:

- отключить электрооборудование и вентиляцию;
- при необходимости обесточить помещение;
- немедленно сообщить о случившемся по телефону в пожарную охрану – 01, 101, 112 (необходимо сообщить адрес объекта, место возникновения пожара, свою фамилию);
- сообщить по телефону заведующему лабораторией и охране здания;

- при необходимости удалить с места возгорания горючие вещества и материалы [29];
- принять меры по ликвидации очага возгорания при помощи первичных средств пожаротушения;
- при необходимости произвести эвакуацию находящихся в помещении лиц согласно плану эвакуации (рис. 5.1).

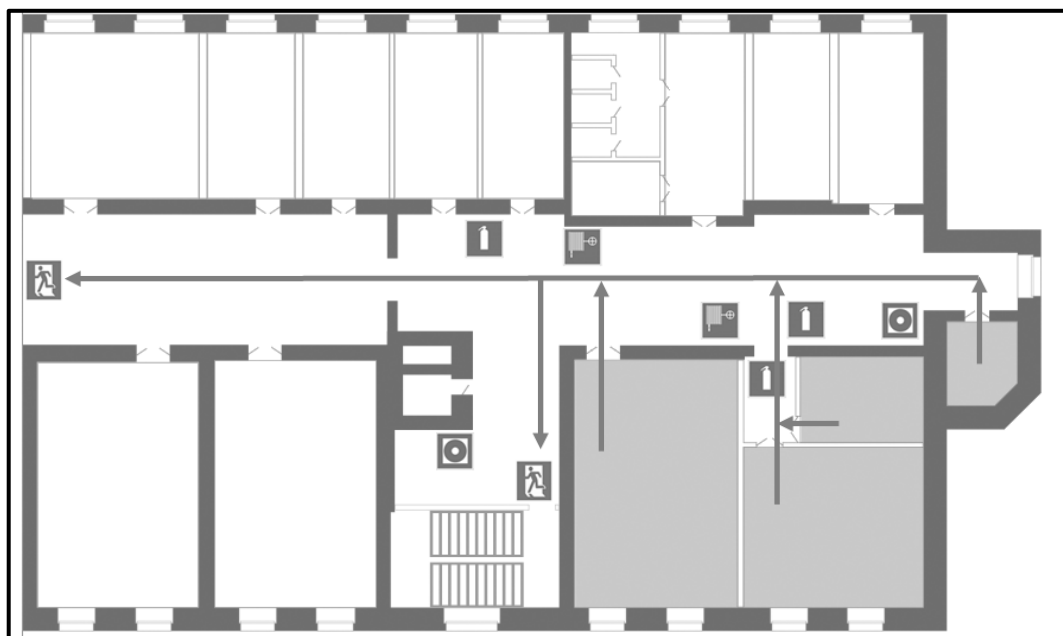


Рисунок 5.1 – План эвакуации из помещений лаборатории (Усова, д.4А, каб. 343) при возникновении случайной ситуации

В ходе выполнения раздела «Социальная ответственность» была проведена всесторонняя оценка вредных и опасных факторов, возникающих при проведении лабораторных исследований, а также рассмотрены / разработаны мероприятия по минимизации их воздействия на организм человека и окружающую среду. Помимо этого, были рассмотрены вероятные ЧС и мероприятия по их предупреждению и ликвидации. Практическую значимость трудно переоценить, т.к. дополнительно уделенное безопасности выполнения работ внимание всегда окупается в виде сохраненных материальных ценностей, здоровья и жизни сотрудников.

Заключение

В настоящее время значительный объем проектов по строительству скважин включает в себя применение пресных и минерализованных полимер-глинистых буровых растворов, в которых для регулирования фильтрационных свойств применяются модифицированные полисахаридные реагенты на основе эфиров крахмала и целлюлозы. На свойства реагентов оказывает влияние качество исходного сырья, степень и равномерность замещения, применение специальных добавок при их изготовлении и содержание примесей в конечном продукте. Критически важно придавать буровому раствору такие технологические свойства, чтобы в процессе бурения интервалов образовывалась плотная и низкопроницаемая фильтрационная корка, с целью снижения фильтрации и потери раствора. Поддержание фильтрации и проницаемости корки на минимально возможном уровне – ключевое требование, предъявляемое к реагентам.

Результаты исследований показали, что карбоксиметилированный крахмал с высокой степенью замещения имеет высокие перспективы для применения в нефтегазодобывающей отрасли в качестве понизителя фильтрации для полимер-глинистых растворов. Благодаря техническим свойствам, проявляемым в буровом растворе, КМК может составить конкуренцию реагентам на основе эфиров целлюлозы за счет более экономичных способов синтеза. В ближайшее время в данном направлении будет стоять актуальная задача – повысить эффективность методов получения карбоксиметилкрахмала с высокой степенью замещения при сохранении конкурентных преимуществ.

Список публикаций студента

1. Сухарев М. А. Полимерглинистые буровые растворы на основе полисахаридов / М. А. Сухарев, А. С. Захаров, Р. Р. Сагитов ; науч. рук. К. М. Минаев // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М. И. Кучина, Томск, 3-7 апреля 2017 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2017. — Т. 2. — [С. 530-532].
2. Буровой раствор с содержанием высокозамещенного карбоксиметилированного крахмала: патент Рос. Федерация №2017145123; заявл. 21.12.2017; опубл 10.10.2018.

Список литературы

1. Понизители фильтрации минерализованных глинистых растворов / Гафуров Д.Д., Суренин Т.В., Тараян К.Л., Хамраев С.С. - Бурение и нефть. - 2006. - № 8. - С. 34-41.
2. Сенюшкин, Сергей Валерьевич. Исследования и разработка составов полисахаридных буровых растворов с нелинейными реологическими характеристиками: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 25.00.15 / Сенюшкин Сергей Валерьевич; [Место защиты: Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т]. - Тюмень, 2012. - 25 с.
3. Preparation method of high temperature resistant polysaccharide treating agent for drilling fluid / Gu, Xuefan; Zhang, Jie; Chen, Gang; Zhang, Li; Ma, Chao // Xi'an Shiyou University, Peop. Rep. China. - 2013. – Vol. 25. – P. 26-51.
4. Heat-resistant salt-resistant drilling mud processing agent / Liao, Yuming; Yang, Yi; Li, Weiqiang // Peop. Rep. China. - 2012. - P.396-425.
5. Кудайкулова Г.А. Буровые глинистые растворы: Учеб. Пособие / Г.А. Кудайкулова.– Алматы: КазНТУ, 2003. 137 с.
6. Influence of heat–moisture treatment and annealing on functional properties of sorghum starch / Singh, Harinder & Chang, Yung-Ho & Lin, Jheng-Hua & Singh, Navdeep & Singh, Narpinder // Food Research International. 2011. - FOOD RES INT. 44. 2949-2954. 10.1016.
7. Минибаев В.В. Эффективность по-лисахаридных реагентов в буровых растворах различной степени минерализации среды / В.В. Минибаев, И.А. Ильин, С.В. Пестерев // Бурение и нефть. - 2009. - № 10. - С. 48-50.
8. Модифицированные крахмалосодержащие продукты для бурения / К.Г. Паскару, В.В. Литвяк, В.В. Москва, Н.Р. Андреев, В.Г. Костенко, Г.Х. Оспанкулова. - Достижения науки и техники. - М., 2013. - С. 82-84.
9. Блинова, И. А. Перспективы применения макулатуры в качестве сырья для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы / И. А. Блинова, А. В. Вураско, И. О. Шаповалова, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 13. – С. 26–36.

10. Кряжев В.Н. Тенденции развития отрасли производных целлюлозы и крахмала. / Материалы Всероссийской научно–технической конференции «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение». Владимир, 2003. С. 124 – 127.
11. Progress in starch modification in the last decade / Kaur B., Ariffin F., Bhat R., Karim A.A. // Food Hydrocolloids. - 2012. - Vol. 26. - P.398-404.
12. Ege S.N. Organic chemistry (2nd edition) / D.C. Heath and Company. - Lexington, MA. - 1984.
13. Bhandari P.N. Continuous solventless extrusion process for producing sodium carboxymethyl starch suitable for disintegrant applications in solid dosage forms / P.N. Bhandari, M.A. Hanna // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. – V. 50. – P. 12784-12789.
14. Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application / Szychaj T., Wilpiszewska K., Zdanowicz M. // Stärke. - 2013. – Vol. 65. – P. 22–33.
15. Кряжев В.Н. Тенденции развития отрасли производных целлюлозы и крахмала. / Материалы Всероссийской научно–технической конференции «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение». - Владимир, 2003. - С. 124 – 127.
16. Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches / Kaur L., Singh J., Singh N. // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2006. – Vol. 86. – P. 1945-1954.
17. РД 39-00147001-773-2004 Методика контроля параметров буровых растворов.
18. ГОСТ 33696-2015 Растворы буровые. Лабораторные испытания.
19. API RP-39 Recommended Practices on Measuring the Viscous Properties of a Cross-Linked Water-Based Fracturing Fluid.
20. ISO 10416:2008 Petroleum and natural gas industries - Drilling fluids - Laboratory testing.

21. ГОСТ Р 56946-2016 Нефтяная и газовая промышленность. Материалы буровых растворов. Технические условия и испытания.
22. API-13A Specification for Drilling Fluid Materials.
23. Налоговый кодекс Российской Федерации (ч. 2) от 05.08.2000 N 117-ФЗ (ред. от 01.05.2019).
24. ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях.
25. РД 34.03.277-93 Типовая инструкция по охране труда для лаборанта химического анализа.
26. Федеральный закон от 28.12.2013 N 426-ФЗ (ред. от 01.05.2016) «О специальной оценке условий труда».
27. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 05.02.2018).
28. СНиП II-Л.6-67 Высшие учебные заведения. Нормы проектирования.
29. Инструкция № 13-107 по охране труда для работающих с химическими веществами. Научно-инновационная лаборатория «Буровые промывочные и тампонажные растворы».
30. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
31. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
32. ГОСТ Р 50571.4.42-2012/МЭК 60364-4-42:2010 Электроустановки низковольтные. Часть 4-42. Требования по обеспечению безопасности. Защита от тепловых воздействий.
33. СанПиН 2.2.4.3359-16 Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах.
34. ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Оборудование производственное. Общие требования безопасности.
35. ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности.

36. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Санитарные нормы. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.
37. СанПиН 2.2.4.3359-16. Шум. Вибрация. Инфразвук. Ультразвук.
38. ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений.
39. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
40. ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
41. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования.
42. ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
43. ГОСТ Р 56946-2016 «Нефтяная и газовая промышленность. Материалы буровых растворов. Технические условия и испытания».
44. ГОСТ 15846-2002 Продукция, отправляемая в районы Крайнего Севера и приравненные к ним местности. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение.
45. Постановление Правительства РФ от 25.04.2012 N 390 (ред. от 07.03.2019) "О противопожарном режиме".
46. ГОСТ 17.1.3.06-82 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод.
47. СП 2.1.5.1059–01 Гигиенические требования к охране подземных вод от загрязнения.
48. Правила устройства электроустановок (ПУЭ) Издание седьмое.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Modern condition of carboxymethylated polysaccharide reagents production and their application in drilling fluids

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ73	Сухарев Максим Александрович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОНД	Минаев Константин Мадестович	к.х.н.		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Лысунец Татьяна Борисовна			

The use of polysaccharides in the oil and gas industry

The Russian economy is inextricably linked to the oil and gas industries. Despite the fact that Russia has only about 6% of proven oil reserves according to the British Petroleum, it is one of the first places in the production and export of crude oil and natural gas.

Maintaining these rates of extraction depends on the commercially reasonable and efficient drilling of exploration and production wells and the quality of applied technology and chemicals for the well construction. In this, the costs of drilling fluids reach 30% of the total cost of well construction and arrangement.

Drilling fluid market is derived from the oilfield services market, which is usually divided into the following groups:

- exploration,
- drilling (services, reagents and equipment),
- well construction,
- repair of wells,
- enhanced oil recovery.

At the moment, there is tightening of customer requirements for the quality of drilling-in productive horizons, drilling of complex trajectory and horizontal wellbores, environmental standards for the oil and gas industry. Therefore, service companies create high requirements for washing liquids. It is not just grouting mortar and drilling mud, but the complex, which consists of three systems:

- drilling fluids;
- grouting mortars;
- liquids for the well completion.

This complex should be designed on the basis of technological operations during various stages of well construction (drilling, cementing, development) and should have engineering support and the ability to regulate the parameters of the drilling fluid in the process of drilling and casing. However, all the efforts may not produce the desired effect or even make situation more complicated with wrong selection of reactants to maintain parameters of drilling, grouting or completion fluids. [10]

The main problems in the selection of chemicals for the construction of wells, which have to be solved, are presented below:

- reagents involved in a construction cycles should complement each other to increase the effectiveness, reduce the consumption and increase the temporal effect of action;
- reagents should not negatively influence properties and quality of other fluids used in process;
- reagents involved in a construction cycles must provide preparing of wellbore to quality conduction of work with fluid used in the following process. [11]

Drilling fluids

There are a large number of requirements imposed on the type, properties and characteristics of drilling fluids at the moment, but the most important factor is suitability of drilling fluid for use in certain geological conditions. Moreover, there is a complication of well profiles, the length of horizontal drilling intervals and the number of directional wells increases. In such circumstances, the use of high quality drilling fluids and specialized chemicals which determining flushing fluid resistance to certain impacts is required.

Experiments and field tests demonstrate that zones with high permeability and fluid filtration are the major cause of differential sticking. Therefore, one of the main criteria of mud quality is the filtration rate, which must be regulated and monitored directly by the fluid engineer. Furthermore, it is necessary to control the rheological parameters of the drilling fluid. For example, the plastic, relative viscosity and dynamic shear stress must be kept at low values while drilling vertical and close to them wells. However, it is impossible to carry out wiring wells with 45° angle and horizontal wells at such values of rheological parameters.

In this regard, one of the ways to improve the efficiency of well construction is modifying the composition of drilling fluids by using the polysaccharides, including biopolymers (polysaccharides which are produced by microbial cultures on carbohydrates). Biopolymers have a unique set of properties, one of which is the ability

to effectively manage the rheological parameters of drilling fluid, providing cleaning the wellbore from cuttings with low flow resistance.

Biopolymer solutions have unique pseudoplastic properties, which provide the high speed of drilling and cleaning of wellbore from drill cuttings with low flow resistance because of structural features of the polymeric macromolecules. Clean aqueous phase does not penetrate into the formation while filtering these solutions, but viscous filtrate with a lower penetration radius do. In addition, biopolymers are effective structurants in the fresh and mineralized systems. Thanks to them it became possible to use clay-free drilling fluids. Biopolymer solutions also are salt tolerant, thermally stable up to 120°C (the additive can improve the resistance to 150-180°C). They are stable in the pH range 2-11 and have resist to high shear rates. Furthermore, polysaccharides are capable of sufficiently rapid biodegradation, thereby the destruction of filter cake, which is formed during drilling, is enabled. This provides virtually complete recovery of reservoir properties. These advantages are promising and have no alternative in certain circumstances. [1]

Grouting mortars

The main objective of cementing is to replace the drilling in the wellbore annulus by grouting and ascent it to the certain depth. Because of this operation flows of liquid or gas through the annulus becomes impossible and prolonged isolation of productive facilities from other horizons is provided. The strengthening of unstable intervals of a well, which are prone to collapses and scree, occurs, and the casing becomes protected from the corrosive effects and increases its load-bearing capacity.

Cementing of wells is a final stage of well construction, so the quality of wellbore attachment is an important factor. Failures during this stage may lead to incorrect evaluation of developed areas prospects, creating inaccessible formation of oil and gas reservoirs, the backflow of formation fluids, oil show or blowout. The damage from a poor cementing can be comparable to the cost of the entire well, or exceed its cost in some cases.

The process of cementing is irreversible, and it is necessary to carefully follow parameters in the process, select the optimal formulation of grouting mortars based on geological conditions and technological features of the work, technical capabilities of contractors, and the choice of the well completion method. Therefore, issue of regulation of cement properties is relevant. For this purpose, there are various grades of portland cement, additives and active chemical reagents.

Polysaccharide reagents have been applied in the regulation of cement properties. Use of gluconic acid and its soluble salts enhances stability of the mixture, improves reology and reduces the sedimentation capacity of the solution. Injection of polysaccharides in the solution reduces the water-cement ratio and water loss.

Engineers also use carboxymethyl cellulose (CMC), hydroxyethyl cellulose (HEC) and sulfoethyl cellulose. Injection of cellulose derivatives in the grouting mortars changes the properties both the fluid and the cement stone. There is an increase of the cement stone hardening time at 200°C, which allows to conduct cementing operations in deep wells with high downhole temperatures. Reactants increases the salt resistance of cement stone, especially against calcium salts. Additionally, fluid loss of grouting mortars decreases by 2–3-fold, which prevents the alteration of predetermined water-cement ratio, the calculated process parameters of mixture are saved, and the cement stone shrinkage minimizes. Using of Na-CMC and cellulose sulfuric esters enhances the plasticizing effect of the mixture, increasing the strength of the cement stone, which is achieved due to ordered crystallization. [12]

Liquid for the well completion

Requirements to polysaccharides in the process of well completion are similar to previous processes. Reagents should be able to easily remove without damaging reservoir properties and save almost natural permeability; not change the technological properties of liquids for well completion.

The following technological methods of stimulation using polymers:

- impact of crosslinked polymers on the reservoir;
- application of polymer solutions, polymer flooding;

combined polymer flooding with viscoelastic compositions;
injection of viscoelastic compositions on the reservoir;
combination of different methods.

Use of polysaccharide reagents for inflow stimulation, such as polymer flooding, is a promising area of application. Mechanism of action is based on the ability of small polymer concentrations to significantly increase the viscosity of the aqueous solution (up to 3-4 mPa*s) and reduce its mobility, thereby increasing the coverage of the reservoir. This leads to the reduction of equivalency ratios of viscosity between oil and water, reduces the possibility of water breakthrough, which associated with the formation heterogeneity of permeability and viscosity. Polymer solutions are most effective for the displacement of oil in heterogeneous formations and formations, which contains high-viscosity oil.

Another type of inflow stimulation, which comprises the use of polysaccharides reagents, is hydraulic fracturing. The method consists in injecting of fracturing fluid with proppant material in bottomhole zone at high pressure. The result is creating a rock gap in reservoir, and formation of new cracks and channels, through which it is possible to drain new reservoir zones and extract fluid to the surface. After end of work overpressure is relieved, but cracks and channels remain open due to the proppant, which does not allow them to slam shut. The fracturing fluid must have good structure-forming properties to efficiently deliver proppant material. The use of xanthan, guar and their modifications allows to achieve designed technological parameters.

The most common methods of oil recovery enhance with liquids use reagents based on cellulose ethers, particularly CMC, methylcellulose, ethylcellulose, methylhydroxypropylcellulose, hydroxypropylcellulose and others. The advantage of ethers application is the ability to use them at the late stage of reservoir development (with high water content), ease of solution preparations and high efficiency of the application. [13]

Manufacturing of carboxymethylated polysaccharides

Synthesis of carboxymethyl cellulose

The lack of native cellulose solubility in water and most organic solvent systems is an obstacle for many industrial applications of cellulose. Chemically modified celluloses were developed primarily in order to overcome this disadvantage. Cellulose derivatives are used in a wide range of industrial fields. Their availability, economic efficiency and low toxicity stimulate worldwide market expansion. Today, cellulose ethers are the most widely used derivatives, although there are some commercial esters as well, e.g. cellulose acetates.

Commercial cellulose derivatives are usually water and/or organic soluble ethers or esters. They are produced by reacting of free hydroxyl groups with various chemical substitution groups. Etherification of cellulose proceeds under alkaline conditions, generally in aqueous NaOH solutions. Thorough mixing and stirring are vital important to ensure even swelling and distribution of alkali, which are necessary for homogeneous etherification. Uneven distribution of the substituents causes significant loss in solubility due to the unetherified areas in final product.

The carboxymethylation reaction of cellulose is based on the Williamson reaction — O-alkylation of alkali cellulose with monochloroacetic acid (or its sodium salt) in two stages (fig 1).

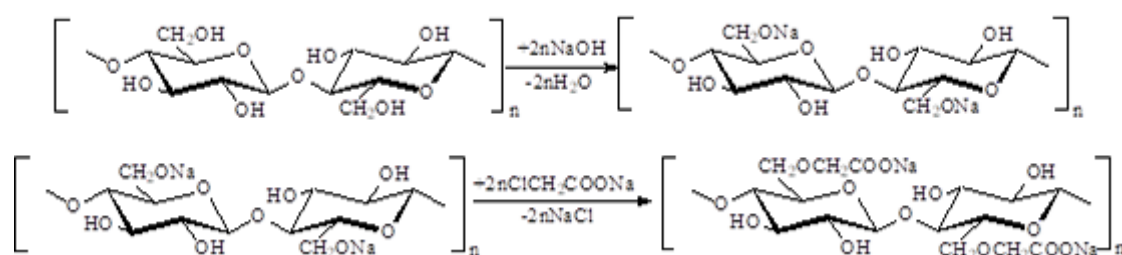


Figure 1 – O-alkylation of cellulose

The obtaining of highly and uniformly substituted products with certain properties depends on the synthesis conditions. For example, during the cellulose carboxymethylation with monochloroacetic acid (or its sodium salt) in sodium hydroxide solution, a side reaction occurs in addition to the main reaction, which limits the degree of substitution; but it can be increased by raising cellulose relative reaction rate. Thus, directional synthesis of products with certain properties can be carried out

by adjusting the composition, nature of the suspension environment, and carboxymethylation conditions.

There are three methods for cellulose carboxymethylation: suspension (heterogeneous, in solvent), solid-phase (heterogeneous, without solvent) and homogeneous (in solution). Industrial modification processes normally take place in heterogeneous systems, when both the cellulose and the final cellulose ether are present as solids, in dry form or suspended in a medium. It can be ethanol, propanol-1, propanol-2, tertiary butyl alcohol, benzene, acetone, alcohol mixtures and other organic solvents. The most widely used methods for producing CMC in the environment of aliphatic monohydric alcohols and, mainly, in propanol-2, due to its optimal results. The efficiency of the reaction in propanol-2 medium increases with an increase in the concentration of the used aqueous solution of NaOH and a decrease in the amount of water.

In that process, cellulose modification is carried out by dispersing of NaOH solution onto dry cellulose powder, and adding of modification reagent as a gas or condensed gas subsequently. Suspension methods for the preparation of CMC make it possible to increase the utilization rate of the O-alkylating reagent up to 80-90%, which allows to obtain more homogeneous products and to carry out the modification of CMC during the synthesis process [8].

Synthesis of carboxymethyl starch

Some characteristics of native starch are undesirable in many applications. However, even slight modification will be enough to change the behaviour and properties of product. Chemical modification of starch most commonly involves cross-linking, hydrolysis, oxidation, esterification or etherification reactions.

The most perspective derivative is carboxymethyl starch, which shows a good solubility in cold water, salt, thermal and bacteriological resistance, and relatively low cost compared to other polysaccharide analogues as well. CMS is obtained as a result of the esterification reaction of hydroxyl groups of monochloroacetic acid (or its sodium salt) in alkaline medium. This method is based on the reaction of obtaining

Williamson ether. The primary stage of carboxymethylation is an equilibrium reaction between NaOH and the hydroxyl groups of starch. The second stage implies formation of carboxymethyl group by replacing sodium monochloroacetate (fig. 2).

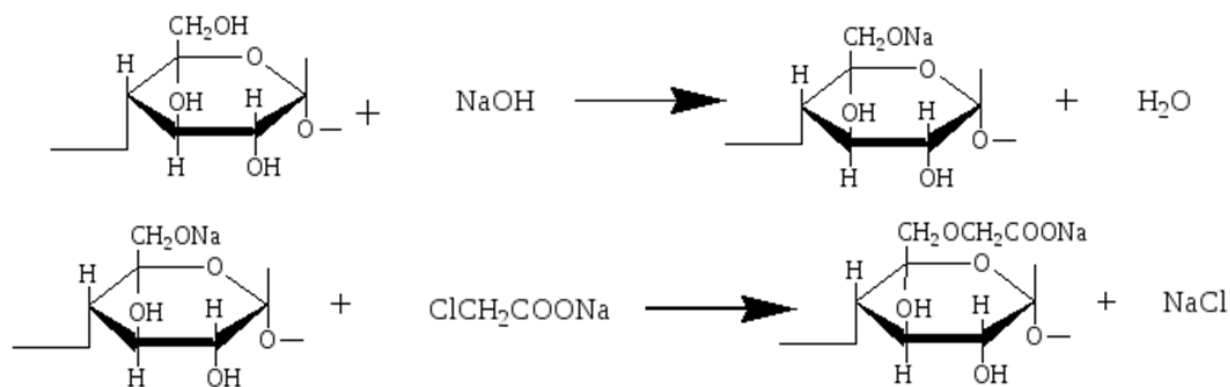


Figure 2 – Reaction of starch carboxymethylation

Obtaining of carboxymethyl starch can be carried out in different ways. The most common methods to are dry method, extrusion, and using water or organic solvent as medium.

Dry, solid-phase method of obtaining carboxymethyl starch is the simplest one. In a reaction, “dry” starch (12–20% of water) is thoroughly mixed with the alkaline catalyst. Then the modification reagent is injected by dry blending, spraying solution onto dry starch or purging reagent in gas at high temperatures, getting at output starch derivatives in a dry, granular form.

but the main disadvantage is the reaction time: it requires from several hours to several days to conduct. The given carboxymethyl starch is characterized by low degree of substitution, that limits its further application.

Extrusion method has a number of technological advantages: high productivity, energy efficiency, absence of organic solvents. On the other hand, it contains many impurities in output product, which requires additional refining.

The use of water as a reaction medium may be accompanied by CMS gelation, which leads to low degree of substitution and difficulties in extraction from a vessel, as well as increase of drying time.

Carboxymethyl starch with a high degree of substitution and a low content of additives can be obtained by the suspension procedure with a mixture of water and

organic solvent as a medium. It is required to add such amount of water, that is enough for swelling of starch grains at increased temperature, but not sufficient for gelling and agglomeration of polysaccharide. It might be suggested to get efficient conditions of carboxymethylation of starch by cross-linking agents due to alkaline solution with $\text{pH} = 7.5 - 12$. The main parameters defining the efficiency of carboxymethylation are the following: a type of solvents, amount of alkali, fluid, temperature, and reaction time.

In general, commercial starch derivatives have a DS between 0.05 and 0.2 and are most commonly manufactured in heterogeneous alkaline aqueous suspensions. The main advantage of suspension reactions is that unwanted by-products can be removed by simply filtering and washing the output product. However, dry modification reactions become perspective due to their reduced environmental pollution, low energy costs and reduced water consumption.

The resulting derivatives often contain salts and reaction by-products, as the products are usually not washed. That is why refining is also one of the most important stages in the carboxymethyl starch production. The main difficulty is that the impurities in product are water soluble as well. To prevent dissolution of CMS during refining, it is transferred to insoluble form by treating with 80% ethanol, containing 2% hydrochloric acid, for 3 hours. The result can be washed with water from impurities, then dried and left for 3-12 hours in 0.1n sodium hydroxide solution. This cleaning method takes significant amount of time and also causes the starch loss during its conversion into insoluble forms and vice versa.

Another method of purification implies dissolving of product in water and its multiple precipitation with alcohol, followed by passing the solution through a series of cationic and anionic exchangers until the absence of reaction to silver nitrate. However, this method takes even more time than the previous one, and requires a large consumption of alcohol.

One of the easiest ways is to refine the product with an alcohol solution, followed by drying. But it is necessary to adjust the concentration of the alcohol solution, because a water content in the solution affects the refining efficiency and the main product yield [8].

Overview of used polysaccharides and their properties

The development of petroleum industry requires the development of specialized high-quality polysaccharide reagents, which allow to effectively maintain rheological parameters of drilling fluids. Creating new polysaccharide materials with desired properties can be performed by methods of structural and chemical modification. Currently developing methods for the preparation of polysaccharide reagents allow to vary the purity, degree of substitution, type and shape of products, and to combine the desired properties of different types of modified polysaccharides in one product.

Reagents based on natural and modified polysaccharides are most widely used among the large number of domestic and imported chemical reagents, which are used for the preparation process and washing liquids.

The use of xanthan-based fluids has great advantages compared with other reagents stabilizers: improved downhole cleaning, cutting and increase throughput in an annulus, increased separation efficiency. However, fairly significant amounts of xanthan are spent in oil production, which significantly increases cost of drilling.

Not more than a dozen of lab synthesized polysaccharide ethers are widely used in the well construction. The most widely used at this time is given below:

- carboxymethyl cellulose and starch derivatives in acid or salt form (CMC, CMS, polyanionic cellulose, etc...);
- hydroxyethyl cellulose and starch derivatives;
- hydroxypropyl cellulose and starch derivatives;
- methyl derivatives of cellulose;
- mixed cellulose and starch derivatives (carboxymethyl-oxyethyl cellulose and etc).

Until the end of the 20th century medium viscosity grade of CMC are mainly used, which basically serves for only filtration reducer. There is need to separate reagents based on CMC required with increasing demand in low-clay or clay-free drilling fluids for drilling directional wells, horizontal wells and completion. The low viscosity reagents began to use for filtration reduce more often, and high viscosity - for adjusting the rheological, structural and mechanical properties. [14]

Molecules of CMC and polyacrylamide (PAA) contain a large amount of the polar ionic groups such as carboxyl and amide, which can interact with metal cations. This does not allow to use these polymers in a highly saline environment. Polymers quickly react with divalent metal cations (e.g., calcium ion), which is directly related to the chemical structure of the molecule, especially the presence and type of functional groups, which included in the polymer macromolecule, and their spatial arrangement.

In this regard, polysaccharide polymers such as PAA and CMC are used mainly in fresh solution. There is an exception – polyanionic cellulose (PAC) –highly purified sodium salt of a CMC with degree of substitution greater than 0.9 - which also contains carboxyl groups, but stable in concentrated salt solutions due to the peculiarities of the structure of macromolecules. Thus, it is evident that the using of polymers, which having a large number of polar groups in its structure, provide good solubility and stability of drilling fluid properties of in a wide range of salt concentrations.

Starch-based products are equally high demand for the needs of drilling. Starch was the first organic polymer which significant quantities used in drilling fluids. Currently dozens of different polymers are used. Despite the fact that existing in the polymers market, replacing starch drilling mud compositions, there is still starch and his physically and chemically modified forms, not only did not to lose its distribution in the oil and gas sector, but on the contrary to widely use in drilling fluids. Water-soluble starches and CMS are the most widely use for treating drilling fluids.

Mixed cellulose and starch derivatives, which contain both ionic and nonionic hydroxyethyl and carboxymethyl groups and combine the quality of each of the valuable homoethers. They are characterized by high dissolution rate, stability of the solutions in the presence of salts of polyvalent metals, the ability to adjust the rheological and filtration properties of aqueous systems. Currently CMC and mixed starch ethers are produced by Polycell trademark. These agents are effective in filtration reduce in both fresh and salt solutions, and able to maintain their stable rheology during drilling. [2]

Application of modified starches

The first solutions to control filtration properties arose in 1937, from the incorporation of natural gums and starch derivatives in drilling fluids. The choice of polymers with applications in the oil industry depends on the structural and conformational characteristics and the molar mass of these substances, which permit association of properties with other additives. Polymers that control filtrate, such as starch, form colloidal particles in suspension that are able to deform to block the pores of the filter cake. [3]

Starch is a natural carbohydrate biodegradable polymer with high molecular weight, which comprised of a branched homopolymer of glucose. Starch is the main component of many plants, such as potatoes, cassava, tapioca, peas, beans and cereals. Potato, corn, wheat and rice starches are widely used in for stabilizing muds, which is determined by its availability and low price in combination with important physical and chemical properties. Starch comprises amylose, which has a moderate molecular weight with a small amount of long-chain branches and amylopectin, which is a hyperbranched polymer with a molecular weight two orders higher than amylose. Common starches contains amylopectin and amylose in a ratio 3:1.

Commonly used drilling reagents (from maize and potato starch) do not develop viscosity at their typically used concentrations (up to 8 lb/bbl) or even at concentrations up to 20 lb/bbl. In many instances, this lack of viscosity is desirable, since starches are used only as a filtration reducer. Another advantage of the starch reagent is in ability to dissolve in all salt solutions including CaCl_2 and high concentrations of MgCl_2 . [4, 6, 8]

Despite the advantages of starch products, such as low cost and biodegradability, these materials have limitations in systems subject to large pressure and temperature differences, with strong shear effects and low pH values. Native starches provide some drawbacks, such as high hydrophilicity causing swelling, poor resistance to mechanical shear, brittleness, instability at high temperatures, thermal decomposition, and poor compatibility with some hydrophobic polymers. These properties significantly limit their applications in petroleum engineering.

Hence, starch should be modified to enhance or repress its inert properties or to develop new physicochemical properties. Starch is a suitable and widely evaluated material because of the presence of hydroxyl groups on starch skeleton that can be modified to enhance its functional characteristics and to become suitable for specific oilfield applications

Starch modification involves several methods, such as esterification, etherification, hydrolysis, crosslinking, and grafting, to introduce new functional groups to a starch molecule; starches may also be subjected to physical treatments by using heat or moisture. Among starch modification methods, hydrophobic modification has been extensively explored. In this method, hydrophobic groups are introduced to starch skeleton to form new starch-based materials that can be used for practical applications. [3, 8]

Modified starches

Modified starches (MS), which are swellable in cold water, are used to reduce fluid loss. Their addition promotes reduction of filtration in the presence of sodium chloride, magnesium, calcium, and also makes it possible to drill through the hollow formation in the swellable, collapsing clays and shales.

Today, modified starch reagents Amilor-P12 and Phyto-RK are used in drilling fluids. Amilor-P12 is soluble MS, which is intended for stabilization and regulation of the filtration properties of fresh and salt drilling fluids, which applicable in the construction and workover of oil and gas wells. Phyto-RK is extrusion MS, which is used in drilling of oil and gas wells.

Samples are similar in chemical composition, do not have crystal structures and whole starch granules. They relate to quality and high viscosity starch polymeric compounds, which are effective in the composition of clay-free systems. They also are highly resistant in mineralized environment and able to give a drilling fluid with good rheological characteristics and stable filtration parameters. Increased relative viscosity solutions can reduce consumption of reagent and xanthan gum. [4]

Carboxymethyl starch (CMS)

Reagent CMS is an environmentally friendly product. It is biodegradable, cannot form harmful substances, resistant to thermal aggression. Laboratory studies of representative samples show full compatibility of CMS with drilling fluids based on Biklyansk clay, and the ability to protect the solution from aggressive impact of reservoir waters.

Tests of CMS were conducted during drilling on Menzelinsky-Aktanyshsky square, where the salinity of traditionally used drilling fluid occurs. Mud repeatedly subjected to phase-weighting and the change in volume due to loss of technological properties. Processing of solution by CMS provided a drilling without replacement of mud due to its ability to stabilize properties and protect from polymineral reservoir waters. Another positive property of the reagent that noted allowing to create drilling fluids with enhanced rheological properties. The laboratory tests show that CMS should be used to stabilize and lower the index of filtration in fresh and salt clay-free drilling fluids. Moreover, solutions are stable over time.

Field tests of CMS in Arctic conditions show a high efficiency of using it as stabilizer and fluid loss agent during drilling and workover operations in petroleum industry. [5, 7]

Starch esters

The physical–chemical performance results of the fluids investigated revealed that the formulations developed from starch fatty esters are able to compete technically with the standard commercial product. The systems produced from the modified starches presented rheological and filtration properties and electrical stability values within the specifications recommended by the American Petroleum Institute. None of the formulations tested showed flocculation or progressive gelification tendency.

The additives synthesized with molar ratios of 2:1 and 3:1 of vinyl ester/starch produced emulsions that were more stable and with lower filtrate volumes than the standard commercial fluid, even after aging. The additives prepared in this study are promising alternatives to the use of the commercially available synthetic materials. The

main fluid engineering challenge is to formulate systems that meet the environmental requirements and that are operationally efficient under the increasingly severe conditions of temperature, pressure and shear faced by the petroleum industry. [3]

Amylopectin starch

This modification comprises amylopectin in the range of 75 - 100%. This starch has an increased branching and molecular weight compared to most common starches. Molecular weight ranges from 100,000 to 1,000,000 or higher. Starch selected for modification may be genetically modified or naturally obtained by selection of suitable grades. After modification it can be improved or gelatinized to slow down the fermentation and decomposition, and increase the dispersibility and solubility in water. It will also provide required rheological properties of drilling fluid.

The advantages of the invention and the ways in which the disadvantages of previously known arrangements are overcome, include the following:

- the starches provide performance similar to gums derived from bacteria in terms of building shearing thinning viscosity in drilling fluids;
- the starches are produced by simple industrial processes from readily available raw materials;
- the starches are non-ionic giving compatibility with a wider range of ionic solutions and additives than existing products;
- the invention has the benefit over existing starch products of providing viscosity as well as fluid loss control.

These benefits are seen in drilling fluids, workover and completion fluids and milling fluids. [6]